



AVANCES EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL: ETANOLISIS Y NUEVOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Tesis Doctoral: Inés Reyero Zaragoza



Directores:

Luis M. Gandía

M. Cruz Arzamendi

Pamplona, 2014

UNIVERSIDAD PÚBLICA DE NAVARRA

Departamento de Química Aplicada



AVANCES EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL: ETANOLISIS Y NUEVOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Memoria presentada para optar al grado de Doctor

Inés Reyero Zaragoza

Pamplona, 2014

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer al Departamento de Innovación, Empresa y Empleo del Gobierno de Navarra, al Ministerio de Ciencia e Innovación y al Ministerio de Economía y Competitividad por la financiación aportada. Asimismo, quiero expresar mi agradecimiento a la Universidad Pública de Navarra y especialmente al Departamento de Química Aplicada, así como a la Universidad del País Vasco, y al Grupo de Ingeniería Química del Departamento de Química Aplicada del Campus de San Sebastián por permitirme trabajar en sus instalaciones y contar con sus recursos.

No me había planteado hacer el doctorado hasta que Gurutze me preguntó con quién iba a hacer la tesis tras una de las clases del máster. Tampoco sabía qué me esperaba cuando Luis me llamó para comunicarme la incorporación a su grupo de investigación con la beca de tecnólogos del Gobierno de Navarra; ni siquiera pregunté por las tareas que llevaría a cabo. Desde luego, fue una oportunidad increíble y que les agradezco enormemente al haber asumido la dirección de esta tesis permitiéndome aprender y trabajar junto a ellos y formar parte de su grupo de investigación durante todo este tiempo.

Quiero agradecer a mis compañeros todo el tiempo que hemos compartido en el laboratorio, en la salita y en los congresos a los que he tenido la oportunidad de ir; y por supuesto a todos los “proyectandos” (Iker, Andrea, Ainara, Edu, Elisa) que me han ayudado día a día en el trabajo de laboratorio y a los que he tratado de enseñar lo que yo iba aprendiendo.

Quiero agradecer de forma muy especial al profesor Mario Montes, de la Universidad del País Vasco, por la importancia que ha tenido su ayuda durante este último año para poder concluir el trabajo. También por la oportunidad de poder trabajar en su grupo de investigación, donde junto con la ayuda de Oihane, he aprendido qué es un monolito y cómo intentar convertirlo en un buen catalizador, tarea nada fácil.

Gracias también a Pilar Dorado por permitirme colaborar con su grupo de investigación en el trabajo con ultrasonidos para la síntesis de biodiésel.

Finalmente quiero agradecer la incondicional ayuda de mi familia que, aunque a veces desde demasiado lejos, ha sido clave para conseguir terminar este proyecto. Los que siempre están al otro lado del teléfono, los que ya no están, y las nuevas incorporaciones han hecho posible la realización de esta tesis.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1	BIODIÉSEL: SITUACIÓN ACTUAL	9
1.2	PROCESOS Y AVANCES EN LA PRODUCCIÓN DEL BIODIÉSEL	13
1.3	CATALIZADORES PARA LA SÍNTESIS DE BIODIÉSEL	20
1.4	CATALIZADORES ESTRUCTURADOS	25
1.5	OBJETIVOS	26
1.6	CONTENIDO Y ESTRUCTURA DE LA MEMORIA DE TESIS DOCTORAL	27
1.7	BIBLIOGRAFÍA	31

2. TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICÉRIDOS

2.1	PROTOCOLO EXPERIMENTAL Y DE MONITORIZACIÓN	47
2.2	COMPARACIÓN ENTRE LA ETANOLISIS Y LA METANOLISIS DE TRIGLICÉRIDOS	53
2.3	MONITORIZACIÓN DE LA ETANOLISIS CON UN SENSOR DE ULTRASONIDOS	70
2.4	CONCLUSIONES	82
2.5	BIBLIOGRAFÍA	85

3. ESTUDIO CINÉTICO DE LA ETANOLISIS DE TRIGLICÉRIDOS

3.1	INTRODUCCIÓN	95
3.2	MODELO CINÉTICO DE LA ETANOLISIS DE TRIGLICÉRIDOS	100
3.3	ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS	106
3.4	VALIDACIÓN DEL MODELO	110
3.5	CONCLUSIONES	120
3.6	BIBLIOGRAFÍA	121

4. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS BASADOS EN CALCIO

4.1	INTRODUCCIÓN	129
4.2	CATALIZADORES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	130
4.3	CATALIZADORES DE CaO COMERCIAL	136
4.4	COMPUESTOS DE Ca OBTENIDOS A PARTIR DE CÁSCARAS DE HUEVO	150
4.5	REPRODUCIBILIDAD DE LOS TESTS CATALÍTICOS	159
4.6	CATALIZADORES DE Ca SOPORTADOS SOBRE ÓXIDO DE CERIO	163
4.7	CATALIZADORES DE ÓXIDOS DE Ca y Ce	166
4.8	ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES	170
4.9	CONCLUSIONES	177
4.10	BIBLIOGRAFÍA	180

5. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS BASADOS EN HIDROTALCITAS

5.1	INTRODUCCIÓN	189
5.2	CATALIZADORES DE HIDROTALCITA	190
5.3	CATALIZADORES ESTRUCTURADOS A BASE DE HIDROTALCITA	193
5.4	RECUPERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR	203
5.5	CONCLUSIONES	206
5.6	BIBLIOGRAFÍA	208

6. CATALIZADORES ESTRUCTURADOS BASADOS EN ÓXIDOS DE CALCIO Y CERIO

6.1	INTRODUCCIÓN	215
6.2	FORMULACIÓN DE LOS CATALIZADORES	215
6.3	CATALIZADORES ESTRUCTURADOS DE CALCIO-CERIO	221
6.4	CONCLUSIONES	229
6.5	BIBLIOGRAFÍA	231

7. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS ÁCIDOS

7.1	INTRODUCCIÓN	237
7.2	CATALIZADORES ÁCIDOS COMERCIALES	238
7.3	CATALIZADORES DE ÓXIDO MOLIBDENO SINTÉTICOS	241
7.4	ENSAYOS REALIZADOS EN REACTOR AUTOCLAVE	242
7.5	CONCLUSIONES	245
7.6	BIBLIOGRAFÍA	247

8. CONCLUSIONES	251
------------------------------	------------

ANEXO

PUBLICACIONES RESULTANTES DE ESTA TESIS DOCTORAL

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

ÍNDICE

1.1	BIODIÉSEL: SITUACIÓN ACTUAL	9
1.2	PROCESOS Y AVANCES EN LA PRODUCCIÓN DEL BIODIÉSEL	13
1.3	CATALIZADORES PARA LA SÍNTESIS DE BIODIÉSEL	20
1.4	CATALIZADORES ESTRUCTURADOS	25
1.5	OBJETIVOS	26
1.6	CONTENIDO Y ESTRUCTURA DE LA MEMORIA DE TESIS DOCTORAL	27
1.7	BIBLIOGRAFÍA	31

1.1 BIODIÉSEL: SITUACIÓN ACTUAL

Según el Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), en España se consumieron 94,3 Mtep (1 Mtep = 10^7 Gcal = 11,63 GWh) en el año 2008; cifra que se redujo a 86,0 Mtep en 2011 debido a la reciente crisis económica y financiera. El sector del transporte es el que más energía final consume en España, llegando a representar en torno al 42 % del total. El transporte por carretera es el responsable del 80 % de este consumo (31,4 Mtep en 2008), seguido del transporte aéreo con el 14,8 %. Este sector depende en su práctica totalidad de los derivados del petróleo (en torno al 98 %); así, en 2008 se consumieron 26,8 Mtep, 6,4 Mtep y 5,8 Mtep de diésel, gasolina y queroseno, respectivamente. Esto supone además una muy importante contribución a las emisiones totales de CO₂, principal gas de efecto invernadero. Las perspectivas de futuro no se pueden considerar optimistas a la vista de la evolución más reciente. En efecto, en la Unión Europea (UE), las emisiones de CO₂ ocasionadas por el sector del transporte por carretera han aumentado un 23 % entre 1990 y 2010. Por todo ello, es prioritario plantear estrategias encaminadas a reducir la dependencia de nuestro sistema energético de los combustibles de origen fósil con el fin de aumentar la seguridad energética y frenar los efectos del cambio climático [1,2]. En la actualidad, el biodiésel y el bioetanol de primera generación constituyen las únicas alternativas de carácter renovable, y disponibles comercialmente, frente a los combustibles líquidos de origen fósil.

A lo largo de los últimos años, pero especialmente durante la última década, la aportación al mix energético de las fuentes renovables convencionales no ha dejado de crecer en España y el conjunto de la UE arropadas por un marco regulatorio que ha venido aportando estabilidad al mercado y ha favorecido una fuerte inversión económica (Directivas 2003/30/CE [3], 2009/28/CE [4]). Además, la obligatoriedad de incorporar biocarburantes al combustible empleado en el transporte mediante la Orden ITC/2877/2008 [5] ha incrementado significativamente la contribución de estos combustibles en los últimos años, que ha alcanzado

el 4,99 % del consumo energético en el sector en 2010, no demasiado lejos del objetivo del 5,83 % que había establecido.

La Directiva 2009/28/CE, estableció objetivos para cada uno de los Estados miembros de la UE para el año 2020. En el caso de España los objetivos coinciden con los del conjunto de la Unión. Se trata de que las fuentes renovables representen al menos el 20 % del consumo de energía final en el año 2020, con una contribución mínima del 10 % de fuentes de energía renovable en el sector del transporte en ese año. Conviene señalar que eso no significa necesariamente que ese 10 % lo proporcionen en exclusiva los biocarburantes convencionales dado que existen otras alternativas, como el biogás o la electrificación del transporte. Estos objetivos han quedado recogidos dentro del marco legislativo español en la Ley 2/2011, de Economía Sostenible [6]. En la siguiente Figura se muestra la evolución del consumo de biocarburantes en la UE durante los últimos años y la contribución de los distintos tipos de biocombustibles.

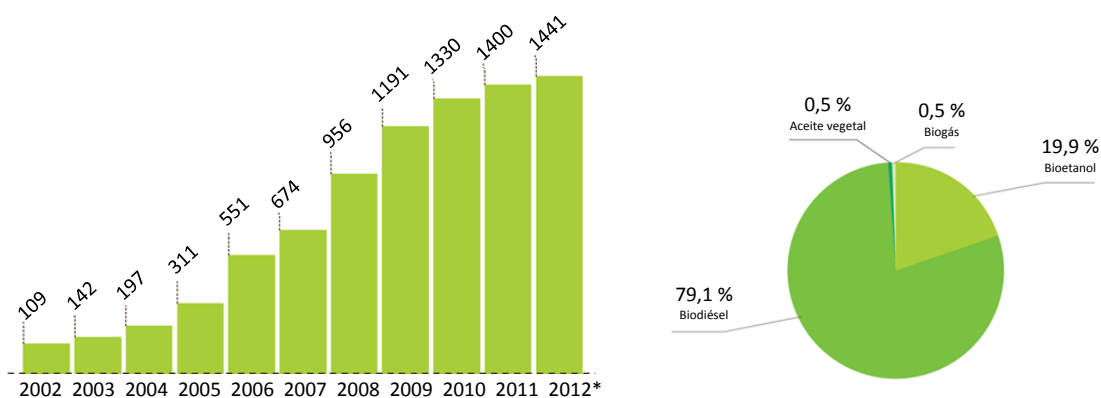


Figura 1. Evolución del consumo de biocarburantes (Mtep) en la UE en el periodo 2002-2012 y participación de cada uno de los principales tipos de biocombustible [7].

El consumo de biocombustibles ha crecido en la UE durante los últimos años, alcanzando en 2012 cifras cercanas a 14,5 Mtep. El biodiésel es el biocarburante mayoritariamente empleado

en Europa, con un 79,1 % del total, frente al 19,9 % del bioetanol. Alemania, Francia y España son los principales países consumidores de biodiésel en la UE [7].

En España, la tasa de incorporación de biocombustibles en el sector del transporte alcanzó el 7,3 % en 2012. A finales de 2010 la capacidad de producción anual instalada era de 464.000 Tm de bioetanol (4 plantas), y 4.318.400 Tm de biodiésel (47 plantas) [2]. Sin embargo, el sector de los biocarburantes, y en especial el del biodiésel, viene atravesando en Europa una delicada situación propiciada por la competencia desleal que supone el biodiésel importado desde EE.UU., práctica que ha sido parcialmente resuelta por los Reglamentos de la Comisión Europea 193 y 194 de 2009 [8,9]. Otro problema consiste en el desarrollo de prácticas comerciales que distorsionan el mercado como es el caso de las tasas diferenciales a la exportación aplicadas por países como Argentina e Indonesia [10]. Como resultado de estos hechos, el volumen de producción actual se encuentra muy por debajo de la capacidad instalada, encontrándose varias plantas paradas. Pese a ello, se prevé que el ritmo de crecimiento de consumo de biodiésel se intensifique apoyado por el desarrollo de especificaciones para mezclas etiquetadas.

Un reto de la máxima importancia consiste en asegurar que la promoción de los biocombustibles no entra en conflicto con el objetivo fundamental de la sostenibilidad de los recursos. Se deben considerar todos los posibles impactos medioambientales (ciclo de vida) para los biocarburantes producidos tanto dentro como fuera de Europa. Además de acreditar una disminución real de las emisiones de gases de efecto invernadero, también se debe garantizar la protección de la biodiversidad, la calidad y reservas de agua y que no se produce un cambio inadecuado del uso del suelo con los cultivos energéticos. Un aumento sustancial en el uso de la biomasa con fines energéticos podría producir presiones adicionales sobre la biodiversidad agrícola y forestal, así como sobre el suelo y los recursos hídricos [11]. La Agencia Europea del Medio Ambiente (AEMA) ha calculado que hasta un 15 % de la demanda

de energía de la UE en el año 2030 podría ser cubierta de manera sostenible por bioenergía sobre la base de recursos propios.

La AEMA establece 3 escenarios distintos (mercado, enfoque climático y eficiencia de los recursos) para el estudio del cambio de uso del suelo. Para ello tiene en cuenta la tierra liberada de la producción agrícola, los campos en barbecho, los terrenos dedicados a cultivos para la producción de biocombustibles y los terrenos abandonados. Tras la aplicación de todas las limitaciones ambientales, la superficie de tierra disponible para cultivos bioenergéticos está entre 16 y 7 Mha dependiendo del escenario. Queda por ver otros factores como el uso eficiente de la tierra, las vías de conversión utilizadas o la cantidad de residuos generados. Los cambios de la producción agrícola intensiva de cereales de invierno, maíz, aceite de semillas o tubérculos a otros cultivos anuales de biomasa pueden disminuir el impacto sobre la biodiversidad e incluso podrían mejorar la situación, reduciendo los consumos de fertilizantes y plaguicidas y disminuyendo el arado o la labranza, así como la erosión y el riego [12]. Los datos más recientes de la UE-27 indican que los cultivos energéticos que principalmente se utilizan son la colza, el trigo y la remolacha azucarera, y han aumentado ligeramente los cultivos de maíz para la producción de biogás. Entre los cultivos energéticos anuales destacan los cereales (cebada y centeno) y el girasol, por tener un mejor perfil medioambiental frente a otros como el trigo, la patata o la colza, entre otros [12].

El biodiésel es un biocombustible que puede ser usado en motores diésel convencionales de ignición por compresión sin necesidad de modificar su reglaje. Se caracteriza por excelentes propiedades como combustible, tales como un alto número de cetano y buena lubricidad. Se le considera un carburante biodegradable y es menos tóxico que el diésel de petróleo, además no contiene azufre. Al reemplazar al diésel de petróleo contribuye a una reducción de las emisiones netas a la atmósfera de CO₂ en un porcentaje variable que depende en gran medida del origen de los triglicéridos y el tipo de alcohol empleados en su producción. En el caso del empleo de aceites vegetales influyen en gran medida en el balance de CO₂ las características

de las prácticas agrícolas. Así, conforme a la Directiva relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, se contemplan niveles de ahorro en las emisiones de gases de efecto invernadero del 36 %, 45 %, 58 % y 88 % al pasar del biodiésel obtenido del aceite de palma, al de colza, girasol y aceite de cocina residual, respectivamente [4].

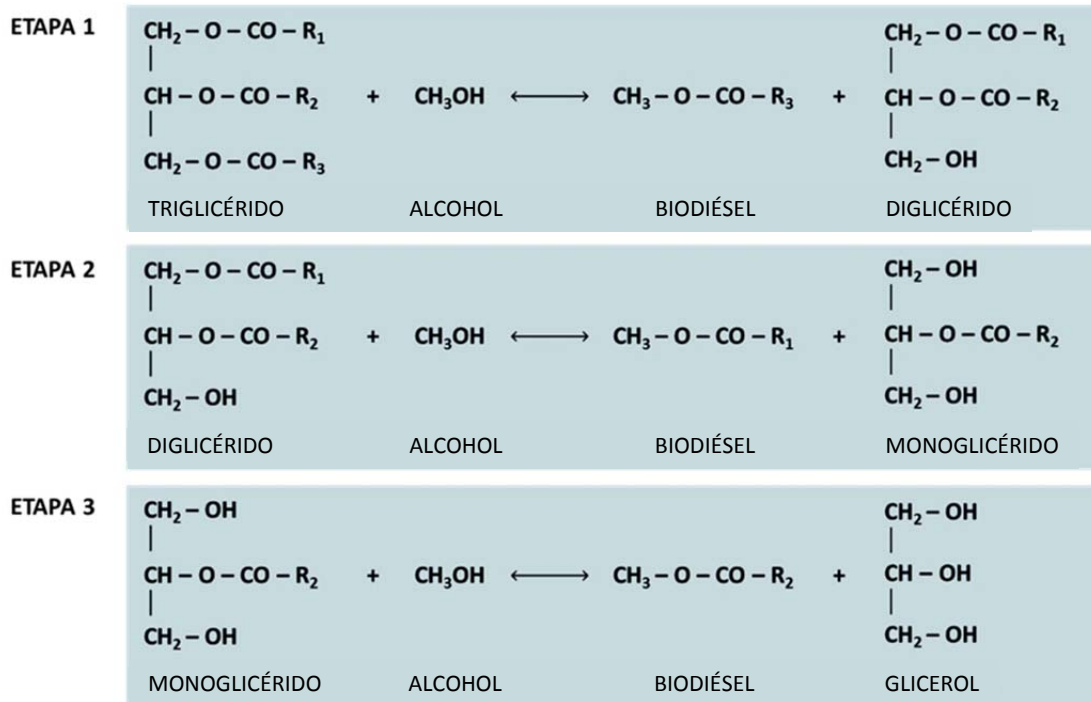
El biodiésel es completamente miscible con el diésel de petróleo. Las mezclas se comercializan bajo denominaciones como por ejemplo B10, B30, etc. en referencia a su contenido de biodiésel, 10 %, 30 % en volumen, respectivamente. Su composición química consiste en una mezcla de ésteres alquílicos (normalmente metílicos) obtenidos por transesterificación o esterificación de los triglicéridos y ácidos grasos contenidos en distintos tipos de aceites vegetales incluyendo ciertas algas, grasas animales, y aceites de fritura usados. Aunque los aceites se pueden emplear directamente como combustible de los motores diésel, en general, su elevada viscosidad suele dar origen a problemas de funcionamiento en los sistemas de inyección, formación de depósitos en depósitos y filtros, y combustión incompleta con las consiguientes emisiones de hollín e hidrocarburos. Su transformación en ésteres alquílicos origina una importante reducción de la viscosidad resultando un producto con muy buenas prestaciones como combustible [13]. Naturalmente, para que el biodiésel pueda ser comercializado, sus características físico-químicas deben ajustarse a determinados intervalos de valores que vienen dados por una serie de regulaciones como la europea EN 14214 [14] o la norteamericana ASTM D6751 [15].

1.2 PROCESOS Y AVANCES EN LA PRODUCCIÓN DEL BIODIÉSEL

El biodiésel es una mezcla de ésteres alquílicos que se produce principalmente a partir del aceite de plantas oleaginosas como la palma, colza, la soja o el girasol, aunque se pueden utilizar también aceites de fritura usados, aceites vegetales de gran acidez (como los de final

de campaña) o grasas animales [13,16-19]. Los aceites y grasas se transforman mediante la transesterificación de los triglicéridos que contienen en ésteres alquílicos, en presencia de catalizadores homogéneos o heterogéneos [20-25]. Convencionalmente se viene empleando metanol [26-29] en la producción de biodiésel, aunque existe un interés creciente en el empleo de otros alcoholes como el etanol dado que puede tener un origen renovable (bioetanol) con lo que mejoraría el balance de emisiones de gases de efecto invernadero [30-37]. No obstante, la norma europea EN 14214 hace referencia exclusiva a los ésteres metílicos.

La transesterificación de los triglicéridos es una reacción múltiple que se desarrolla mediante tres etapas reversibles en serie-paralelo, en las que se obtienen diglicéridos y monoglicéridos como productos intermedios y glicerol y ésteres alquílicos (biodiésel) como productos finales. El esquema de reacción se presenta en el Esquema 1 para el caso del empleo de metanol, con lo que la reacción también pasa a denominarse metanolisis.



Esquema 1. Etapas de la reacción de transesterificación de triglicéridos con metanol.

La metanolisis es una reacción heterogénea en la que coexisten dos fases líquidas:

- i. La fase lipídica constituida inicialmente por el aceite que va transformándose en ésteres metílicos (biodiésel). También contiene los compuestos intermedios de reacción, en particular los diglicéridos.
- ii. La fase alcohólica donde se encuentra además del metanol, el glicerol que se va formando. En aquellos procesos en los que se emplean catalizadores homogéneos como NaOH, KOH o metóxido sódico, estos también se encuentran esta fase. Por último, los monoglicéridos, que son agentes tensoactivos muy eficaces [38], también se encuentran preferentemente en la fase alcohólica favoreciendo la formación de una emulsión de esta fase que se dispersa en el seno de la fase lipídica [39,40] que se comporta como medio continuo.

En la Figura 2 se muestra un esquema simplificado del proceso industrial convencional de obtención de biodiésel, en el que el catalizador es una base fuerte (hidróxidos o metóxidos de Na y K) soluble en el alcohol. La materia prima suele consistir en un aceite o, más habitualmente, una mezcla de aceites vegetales en función del precio de mercado. La composición de la mezcla puede variar a lo largo del año en función de la estación climatológica. Así, en las épocas cálidas es posible aumentar el contenido en, por ejemplo, aceite de palma, rico en ácidos grasos saturados, y considerablemente más barato que el resto. En épocas más frías conviene enriquecer la mezcla con aceites que presenten un mayor contenido en ácidos grasos insaturados como los de colza o soja. El aceite se debe someter a un pretratamiento similar al del refino, que incluye degomado (eliminación de fosfolípidos), blanqueado o decoloración y reducción de la acidez [41]. Esta acidez viene dada por la presencia de ácidos grasos libres (también denominados FFA por su acrónimo en inglés) y es más elevada en el caso de los aceites residuales y muy especialmente para las grasas animales.

Si la acidez se reduce por esterificación con metanol se obtienen ésteres metílicos que se pueden incorporar a la fracción de biodiésel [42,43] (Esquema 2). Si se realiza por saponificación, los jabones resultantes se pueden separar, hidrolizar y esterificar para obtener también más biodiésel [13]. Pero si la acidez es muy elevada cabe considerar que el conjunto del proceso de producción de biodiésel se lleve a cabo mediante catálisis ácida empleando HCl o H₂SO₄ [44-46].



Esquema 2. Reacción de esterificación de los ácidos grasos libres.

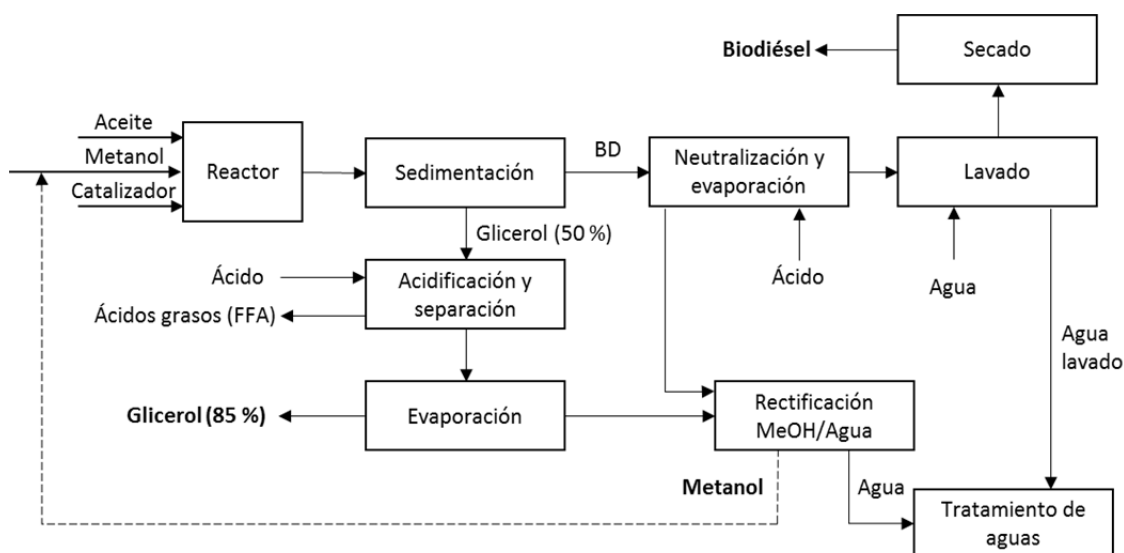


Figura 2. Esquema del proceso de obtención del biodiésel [13].

El alcohol (metanol) se emplea en exceso con respecto a la cantidad estequiométrica necesaria (relación molar metanol/aceite = 3:1) principalmente debido al carácter reversible

de las reacciones implicadas, y de esta manera poder alcanzar conversiones de aceite y rendimientos de biodiésel de equilibrio más elevados. No obstante, el valor de la relación molar metanol/aceite inicial se debe establecer en cada caso tras un proceso de optimización dado que sus efectos se pueden manifestar tanto de manera positiva como negativa en función del resto de variables de operación (por ejemplo, la concentración de catalizador y la temperatura) ya que éstas no son completamente independientes [47-51]. También hay que tener en cuenta que el exceso de alcohol influye en las etapas de separación entre las fases lipídica y alcohólica, así como en los costes de recuperación del alcohol para su reutilización.

Santori *et al.* [41] han descrito recientemente los tipos de reactores y procesos empleados a escala industrial para la producción de biodiésel. Los reactores más habituales suelen ser del tipo tanque agitado operando en modo discontinuo o continuo. En la actualidad, la mayoría de las plantas funcionan con un único reactor en el que las condiciones de operación se han optimizado. Sin embargo, en determinadas ocasiones se trabaja con dos reactores en serie con separación del glicerol producido en la primera de las etapas. Así es posible alcanzar muy elevadas conversiones (98-99 %) y rendimientos finales, muy próximos a los de equilibrio. Este modo de operación está particularmente indicado cuando la naturaleza de las materias primas favorece la formación de jabones que consumen catalizador dificultando el progreso de la reacción. Tal es el caso del procesado de aceites con relativamente altos contenidos de agua y ácidos grasos libres o cuando se emplean otros alcoholes, como el etanol [52,53], para la obtención del biodiésel. En la primera etapa se suele emplear entre el 80 % y el 90 % del alcohol y el catalizador, reservando el resto para la segunda etapa [41].

Los reactores discontinuos para la producción de biodiésel suelen operar con relaciones molares iniciales alcohol/aceite que van de 4:1 a 20:1 según los casos, y tiempos de residencia de unos 30 min. La tendencia en las plantas modernas va en la dirección de reducir el volumen de alcohol e incrementar el tiempo de residencia y temperatura de operación. Aunque el reactor sea discontinuo el proceso opera en continuo al disponer de depósitos capaces de

almacenar el producto acumulado tras 3 o 4 ciclos de reacción, que además se puede obtener con más de un reactor discontinuo operando alternativamente. Dada la inmiscibilidad de los reactivos la agitación del medio de reacción, que suele ser de tipo mecánico, juega un papel muy importante para favorecer el contacto entre las fases y la transferencia de materia. Es habitual que la velocidad de agitación se encuentre entre las 300 y 600 rpm y que sea variable, más intensa al comienzo de la reacción y más lenta al final para facilitar la separación de las fases biodiésel-glicerol. Se deben evitar las velocidades de agitación excesivamente altas porque dan lugar a emulsiones estables que se rompen con dificultad, lo que también se suele traducir en menores conversiones y rendimientos. A escala de laboratorio se han investigado con buenos resultados el empleo de ultrasonidos y microondas [54,55].

Los reactores tanque agitado continuos se utilizan en las plantas con muy alta capacidad de producción. Suelen ser pocas unidades (2 o 3) que operan en cascada; la primera de ellas es de mayor volumen con lo que el tiempo de residencia también es mayor. Antes de pasar al siguiente reactor se separa el glicerol producido. Aunque lo más frecuente es empleo de reactores tipo tanque agitado, también existen reactores comerciales tipo columna en los que el aceite se atomiza y se pone en contacto con el alcohol que contiene el catalizador disuelto. Por otro lado, no se suelen emplear reactores continuos de flujo pistón en la síntesis de biodiésel [41]. Es probable que dado el carácter inmiscible de los reactivos en estos reactores se favorezca la formación de patrones de flujo anulares o segmentados que limitan el contacto entre las fases. Por el contrario, si la dimensión característica es muy pequeña, como en los microrreactores, los resultados obtenidos, por el momento a escala de laboratorio, son muy buenos gracias a la reducción de la resistencia a la transferencia de materia [56-60].

Como ya se ha mencionado anteriormente y se ilustra en la Figura 2, tras cada etapa de reacción se incluye una operación física de separación de las fases lipídica y alcohólica. Normalmente la separación es rápida debido a la elevada diferencia de densidad entre el biodiésel (unos 880 kg/m³) y el glicerol (1050 kg/m³) de modo que se puede llevar a cabo en el

propio reactor o en un tanque de sedimentación si la planta es pequeña. La centrifugación se suele emplear en plantas de gran tamaño que operan con reactores continuos. Aunque el alcohol en exceso tiene un efecto solvente, no se elimina del medio hasta que la separación entre las fases se ha completado para evitar pérdida de rendimiento dado el carácter reversible de las reacciones de transesterificación [41]. Una vez separadas, las fases se purifican con objeto de obtener biodiésel conforme a las especificaciones de la normativa, y glicerol, que a pesar de todo, necesitará operaciones adicionales de refinado para alcanzar la calidad necesaria para aplicaciones farmacéuticas, cosméticas o de la industria agroalimentaria. El biodiésel se somete primero a neutralización y luego lavado con agua a una temperatura de entre 50 °C y 60 °C y ligeramente acidificada con 3-6 % de ácido sulfúrico o clorhídrico para eliminar los posibles restos de catalizador, jabones, alcohol y glicerol. El agua de lavado se separa por centrifugación o sedimentación. Finalmente el biodiésel se somete a secado, que se realiza en evaporadores de película o bien mediante evaporación a presión reducida en las plantas de gran capacidad de producción.

Por lo que respecta a la fase alcohólica, su contenido en glicerol es en primera instancia de tan sólo 50-60 %; además contiene la mayor parte del alcohol en exceso, así como el catalizador y jabones. Estas características restan mucho valor económico a la corriente a la vez que complican el refinado. En primer lugar se somete a acidificación para neutralizar el catalizador e hidrolizar los jabones a ácidos grasos que se separan fácilmente y se pueden esterificar para aumentar la producción de biodiésel. El exceso de alcohol se recupera tras la acidificación para evitar la solidificación de los jabones. El líquido se precalienta a 90-120 °C y se somete a evaporación a presión reducida con lo que el contenido de glicerol aumenta hasta cerca del 85 %. Este producto se puede comercializar como glicerol crudo, pero su riqueza aún dista mucho del 99,5 % requerido para la mayoría de las aplicaciones con mayor valor añadido. Por otro lado se obtiene una mezcla del alcohol (metanol) y agua que se trata por rectificación en una columna. Esta etapa es muy exigente tanto desde el punto de vista energético como de la

pureza de los productos finales. Por la cabeza de la columna se obtiene metanol con un contenido en agua que debe ser inferior al 0,1 % en peso para poder ser recirculado a los reactores de transesterificación. El agua debe tener un contenido en metanol lo más bajo posible para reducir la demanda de oxígeno en las instalaciones de depuración; típicamente se encuentra por debajo del 5 % en peso [41].

Es interesante también resaltar los avances producidos en la aplicación del concepto de intensificación de procesos en la producción de biodiésel aunque estos no se hayan trasladado aún a la escala comercial; Qiu *et al.* revisaron en 2010 estos aspectos [61]. Los avances más notables incluyen modificaciones en el diseño del reactor para mejorar los procesos físicos de transporte, fundamentalmente de materia, y la separación de los productos de reacción. Destacan en este sentido el desarrollo del reactor de flujo continuo oscilatorio [62], el reactor continuo de gas-líquido de flujo descendente [63] y los reactores de membrana [64,65]. La aplicación de la tecnología de micromezcladores [66,67] y microrreactores [68,69] también incide directamente en la mejora de los fenómenos de transferencia de materia durante la reacción. Por otro lado, se están estudiando y desarrollando reactores estructurados, como los monolíticos, que presentan propiedades hidrodinámicas superiores y evitan la necesidad de separación de catalizador reduciendo así los costes de producción y mejorando la calidad de los productos finales obtenidos [70-73].

1.3 CATALIZADORES PARA LA SÍNTESIS DE BIODIÉSEL

La reacción de transesterificación de triglicéridos en condiciones de temperatura y presión subcríticas requiere la presencia de catalizadores, siendo los de naturaleza básica y homogénea los más empleados a nivel industrial, tal y como se ha descrito en el apartado precedente. En este apartado se pretende dar una visión resumida de algunos de los

principales catalizadores considerados actualmente para la síntesis de biodiésel a nivel experimental, los cuales serán además el objeto de estudio principal en esta Tesis.

Los catalizadores básicos homogéneos son muy activos y consisten en compuestos químicos producidos a gran escala y que en consecuencia resultan relativamente económicos. Sin embargo, presentan algunos inconvenientes importantes que a la larga aumentan los costos de producción por complicar el proceso a la vez que afectan negativamente al impacto ambiental de la fabricación de biodiésel. Los principales inconvenientes son [74,75]: *i)* el catalizador no puede ser recuperado ni reutilizado; *ii)* se requieren muy altas cantidades de agua para lavar el biodiésel producido con el fin de eliminar los jabones que inevitablemente se forman en presencia de bases fuertes así como los restos de catalizador; *iii)* las aguas residuales producidas después del lavado requieren de un manejo adecuado; *iv)* la pureza del glicerol crudo resultante es muy baja, siendo por tanto necesario su refinado, lo que reduce los márgenes de beneficio de la comercialización de glicerol y afecta negativamente al balance económico global.

Por estos motivos, en los últimos años se está investigando de forma intensa en la formulación y desarrollo de catalizadores heterogéneos para la síntesis de biodiésel; esto es, sólidos idealmente insolubles en el medio de reacción, activos y selectivos para la formación de ésteres alquílicos, fácilmente recuperables y que se puedan reutilizar conservando sus propiedades. En estas condiciones el proceso de producción de biodiésel se simplifica notablemente, sobre todo en las secciones de purificación de los productos, incluido el alcohol en exceso debido a la mucho menor presencia de agua. De la misma manera se reducen las necesidades de depuración de aguas residuales. Además, es posible obtener un glicerol crudo de muy elevada pureza con lo que mejora el balance económico del proceso. En un muy reciente estudio, Tasić *et al.* [76] realizan un análisis económico de la producción de biodiésel mediante la metanolisis de aceite de girasol comparando un proceso en el que se emplea un catalizador homogéneo (KOH) con otro en el que el catalizador es heterogéneo (CaO). Sobre la base

de una capacidad anual de la planta de 8356 toneladas de biodiésel, el proceso heterogéneo resulta en una reducción del consumo de energía por un factor 2,5. Adoptando un precio de venta del biodiésel de 0,99 \$/kg, el proceso homogéneo es económicamente viable si el coste del aceite de girasol es inferior a 0,52 \$/kg mientras que si se emplea catálisis heterogénea el proceso es viable para un precio del aceite de hasta 0,70 \$/kg, lo que demuestra claramente el interés de esta ruta. También se observa la importancia que tiene el coste de la materia prima, esto es, la fuente de triglicéridos, a la hora de determinar la viabilidad económica. En este sentido, en la actualidad, los aceites residuales y de determinadas especies vegetales, como la *Jatropha curcas*, son las fuentes más interesantes [77]. No obstante los catalizadores heterogéneos también presentan algunos inconvenientes como su menor actividad en comparación con los catalizadores homogéneos y, a menudo, una falta de la suficiente estabilidad en condiciones de reacción, lo que complica su posible reutilización [78,79]. Estas dos cuestiones constituyen los principales retos en el desarrollo de catalizadores heterogéneos para la producción de biodiésel.

Existe una abundante bibliografía sobre el empleo de catalizadores heterogéneos para la síntesis de biodiésel que, en esencia, se encuentra recogida en una serie de recientes artículos de revisión [16,25,78-90]. Entre los materiales más investigados se encuentran compuestos de los metales alcalinotérreos, especialmente los óxidos de magnesio y calcio [91-95], y también zeolitas [96,97], o compuestos tipo hidrotalcita y sus derivados [98-101] .

El óxido de calcio es uno de los catalizadores que más interés ha acaparado debido a su disponibilidad, bajo coste, y a su relativamente alta actividad catalítica. Por este motivo, son muy numerosos los estudios sobre catalizadores basados en CaO para la reacción de síntesis de biodiésel, aunque con una notable variabilidad en los resultados obtenidos [91,92,95,102-105]. El CaO se ha considerado tanto en forma másica como soportado sobre distintos materiales porosos, como la alúmina, sílice o zeolitas [79,106,107]. Estos catalizadores suelen presentar un comportamiento mejorado con respecto al CaO másico debido a sus propiedades

texturales y a una mayor dispersión de la fase activa. Incluso se ha logrado una mayor estabilidad frente al lixiviado del calcio [79], y la presencia de agua y ácidos grasos libres [106]. A pesar de los numerosos estudios existentes, algunos aspectos del comportamiento del CaO necesitan ser investigados en mayor profundidad: *i)* la gran variabilidad de resultados publicados, en ocasiones contradictorios, debido en parte a los diferentes procesos de activación a los que se somete al catalizador así como a su sensibilidad al CO₂ y agua atmosféricos que pasivan su superficie [94,108,109]; *ii)* la cuestionable estabilidad del CaO en el medio de reacción, dado que reacciona con el glicerol formado en la propia reacción para formar nuevos compuestos como el gliceróxido de calcio [94,105,109-113], el cual también resulta activo en la reacción de transesterificación pero también más soluble.

Otros materiales que vienen recibiendo gran atención en la literatura por sus propiedades básicas son los de tipo hidrotalcita [98,99,101]. Las hidrotalcitas pertenecen a una familia de arcillas aniónicas constituidas por hidróxidos dobles laminares (HDL), cuya fórmula molecular general es $[M^{2+}_n M^{3+}_m (OH)_{2(n+m)}]^{m+} [A^{x-}]_{m/x} \cdot yH_2O$, donde M^{2+} y M^{3+} son cationes divalentes y trivalentes, y A^{x-} el anión, normalmente (CO₃²⁻). La estructura de estos compuestos consiste en dobles capas con coordinación octaédrica del tipo brucita (Mg(OH)₂) donde los cationes Mg²⁺ han sido parcialmente sustituidos por cationes trivalentes (frecuentemente Al³⁺) lo que da lugar a una carga positiva neta que se compensa con aniones que se localizan en el espacio interlaminar, tal y como se ilustra en la Figura 3 [97,114,115]. Cuando estos compuestos se calcinan se obtienen óxidos mixtos con elevada superficie específica y mayor carácter básico. Además, si la temperatura de calcinación es moderada a fin de evitar la formación de aluminato de magnesio, poseen el llamado efecto memoria, por el que son capaces de recuperar la estructura original de hidrotalcita en contacto con agua o con CO₂ gaseoso, etc.

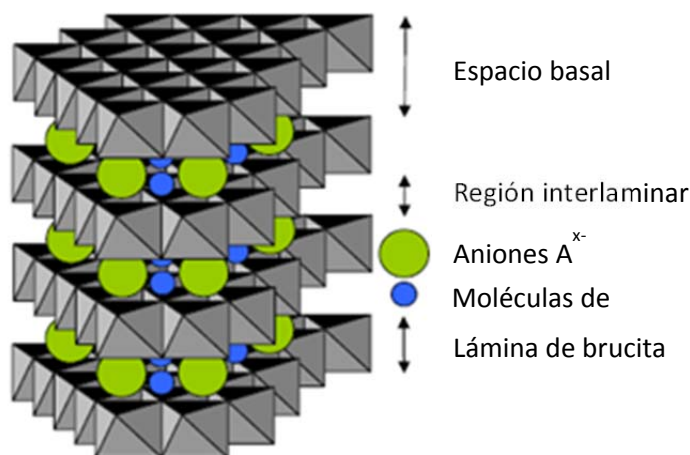


Figura 3. Representación de la estructura de las hidrotalcitas [115].

Las hidrotalcitas pueden sintetizarse siguiendo muy diversos métodos, pero el más empleado es la coprecipitación (a pH constante o variable) [80]. Otros métodos son del tipo hidrotérmico, intercambio iónico, métodos electroquímicos o de hidrólisis [114,116]. La composición del sólido sintetizado (en especial la relación M^{2+}/M^{3+}) condiciona las propiedades catalíticas del material que en gran medida dependen de su basicidad. Así, es posible ajustar estas propiedades con un control fino de la composición [117]. De la misma forma, se pueden sintetizar sólidos cuya composición incluye metales, normalmente Fe o Zn [118,119]. Industrialmente se ha desarrollado un proceso de producción a partir de este tipo de compuestos, en concreto de Zn-Al, comercializado por Axens [74].

Dentro del estudio de la aplicación de las hidrotalcitas a la síntesis de biodiésel, éstas se han empleado bien como precursores de los catalizadores que resultaron ser los óxidos obtenidos tras la calcinación [42,120-122], bien como catalizadores en sí mismos, ya sea tras la síntesis o tras un proceso de rehidratación de los óxidos para la reconstrucción de la hidrotalcita [99,123-125]. También existen estudios en los que se emplean las hidrotalcitas como soportes

de catalizadores basados en, por ejemplo, compuestos de sodio [126], litio [127] o incluso enzimas [128].

1.4 CATALIZADORES ESTRUCTURADOS

En la inmensa mayoría de estudios sobre el uso de catalizadores heterogéneos en la reacción de síntesis de biodiésel se utiliza el sólido en forma de partículas, o polvo, dando lugar a una suspensión (o *slurry*) como medio de reacción [16,25,80,81]. La estructuración del catalizador de síntesis de biodiésel puede llegar a constituir un avance de gran relevancia frente a lo que puede suponer el empleo de un reactor tipo *slurry* o de lecho fijo [73]. Con respecto al primer caso, se simplifica enormemente la separación del catalizador del medio de reacción resultando un sistema mejor adaptado para la operación en continuo. Con respecto a un reactor de lecho fijo, los catalizadores estructurados reducen considerablemente los costes asociados a la caída de presión que se genera en un lecho de partículas y tienen capacidad para mejorar el contacto líquido-sólido. A pesar de su evidente interés, son muy escasos los estudios sobre la síntesis de biodiésel con catalizadores estructurados que aparecen en la literatura abierta. Kawakami *et al.* estudiaron el depósito de lipasas sobre monolitos de sílice para la transesterificación de aceite de colza [71], y encontraron un aumento de la actividad respecto a la reacción llevado a cabo con las lipasas en suspensión. Por su parte, Kolaczowski *et al.* [72] estudiaron la actividad de catalizadores de Zn depositados sobre monolitos de cordierita para la síntesis continua de biodiésel a partir de aceite de colza. Estos autores consiguieron preparar unos catalizadores que mantenían su actividad tras 24 h de uso. En otro estudio [129], se prepararon catalizadores de K/Al₂O₃ sobre monolitos de cordierita, y se ensayaron en la transesterificación de aceite de soja. Los autores obtuvieron rendimientos en torno al 60 % tras 6 h de reacción, aunque también observaron lixiviación del metal en medio de reacción. Asli trabajó con Zn(C₅H₈NO₂)₂ depositado sobre monolitos de cordierita [130]. Se

evaluaron distintas técnicas de recubrimiento, y se estudió la actividad y estabilidad del catalizador tanto en discontinuo como en reactores continuos, y pese a la buena actividad catalítica mostrada, se observó una desactivación del catalizador por el lixiviado del mismo al medio de reacción. Un reciente método desarrollado para el recubrimiento de alúmina con hidrotalcitas Mg-Al y el excelente comportamiento de los catalizadores resultantes en la síntesis de biodiésel [131], supone un avance muy prometedor para la preparación de catalizadores utilizando monolitos de aluminio anodizado como base de la estructura del catalizador [70].

1.5 OBJETIVOS

El objetivo general de esta tesis es avanzar en el estudio de la síntesis de biodiésel como combustible alternativo al diésel de petróleo. Se plantea profundizar en el desarrollo de alternativas al proceso convencional de obtención de biodiésel basado en la transesterificación de triglicéridos de aceites vegetales con metanol en presencia de catalizadores básicos de naturaleza homogénea. Así, se considerará etanol, además de metanol, como alcohol para la transesterificación. De la misma manera se trabajará con sistemas catalíticos heterogéneos con alto potencial para poder ser trasladados en un futuro a la producción industrial. Se hará hincapié en el estudio del comportamiento de los catalizadores tanto desde el punto de vista de su actividad y selectividad, así como estabilidad y posibilidad de reutilización. Se pretende contribuir al conocimiento del comportamiento de los materiales con el fin de ayudar a la formulación de un catalizador heterogéneo de transesterificación de interés práctico.

Los objetivos específicos planteados para alcanzar el objetivo global son:

- Comparación entre la metanolisis y etanolisis de triglicéridos. Estudio de la influencia de las variables de operación en el grado de conversión, la selectividad y el rendimiento de la reacción.
- Monitorización y modelado cinético de las reacciones de etanolisis.
- Estudio de la adecuación de distintos tipos de catalizadores homogéneos (básicos y ácidos) a las reacciones de transesterificación.
- Preparación, caracterización y estudio del comportamiento de nuevos catalizadores heterogéneos tanto de naturaleza básica como ácida.
- Estudio de nuevos catalizadores heterogéneos soportados y catalizadores estructurados.
- Evaluación de la estabilidad de los sólidos empleados atendiendo a su solubilidad en el medio de reacción y su posible recuperación y reutilización.

1.6 CONTENIDO Y ESTRUCTURA DE LA MEMORIA DE TESIS DOCTORAL

Esta memoria de Tesis se presenta de acuerdo a la normativa de doctorado de la Universidad Pública de Navarra.

Tras este primer capítulo de introducción general al tema objeto de esta Tesis, la memoria se estructura en 8 capítulos adicionales donde se exponen los aspectos más relevantes de la investigación llevada a cabo.

En el Capítulo 2, se presentan los detalles de los procedimientos experimentales seguidos, tanto para llevar a cabo las reacciones de transesterificación como los métodos de monitorización y análisis de los productos de reacción. En este capítulo se recogen los resultados del estudio comparativo de las reacciones de metanolisis y etanolisis. Se propone un nuevo método de monitorización en línea de la reacción de transesterificación mediante la medida de la velocidad del sonido en el medio de reacción.

En el Capítulo 3, se presenta un modelo cinético de la etanolisis que es capaz de describir el comportamiento del sistema en un amplio intervalo de condiciones de operación. Este modelo considera el sistema como un medio homogéneo, lo que se justifica adecuadamente. Destacan como principales novedades la inclusión en el modelo de reacciones de saponificación que suponen el consumo del catalizador, así como el equilibrio de interconversión en los iones hidróxido y alcóxido (metóxido o etóxido), siendo este último la especie catalíticamente activa.

En el Capítulo 4 se recogen los resultados obtenidos empleando catalizadores derivados de óxido de calcio, tanto comercial como obtenido en el laboratorio a partir de residuos de la industria agroalimentaria. Tras la caracterización de las propiedades fisicoquímicas más relevantes, se llevaron a cabo los ensayos catalíticos necesarios para la comparación de los distintos catalizadores entre sí. Se llevó a cabo un estudio del efecto de las condiciones de activación del catalizador y de operación en el rendimiento a biodiésel, la estabilidad de los sólidos y su reutilización.

El Capítulo 5 se centra en las hidrotalcitas como catalizadores básicos para la síntesis de biodiésel. Aunque las hidrotalcitas han sido ampliamente estudiadas como catalizadores en el proceso de obtención de biodiésel no se había descrito hasta el momento, su disposición como catalizadores estructurados. Este capítulo recoge el estudio realizado con catalizadores estructurados basados en hidrotalcitas Mg-Al.

En el Capítulo 6 se presentan los resultados más relevantes obtenidos con catalizadores estructurados basados en óxidos de calcio y cerio. A partir de la experiencia adquirida sobre este tipo de catalizadores en el trabajo realizado con hidrotalcitas, se escogió un sólido más activo, con el fin de mejorar el comportamiento de los catalizadores. Se estudió la influencia de la incorporación de diferentes aditivos en la actividad de los sólidos preparados y en la adherencia de la capa catalítica sobre el soporte estructurado.

En el Capítulo 7 se recogen los principales resultados obtenidos en el trabajo con catalizadores heterogéneos de naturaleza ácida. Se realizaron ensayos de transesterificación empleando etanol y óxidos metálicos. Se amplió el estudio con el óxido de molibdeno, debido a su mayor actividad y se utilizaron temperaturas elevadas que han requerido el empleo de un reactor autoclave.

Finalmente en el Capítulo 8 se compilan las principales conclusiones que se han extraído de este trabajo.

La investigación llevada a cabo en esta Tesis ha dado lugar, por el momento, a 4 publicaciones científicas que son las siguientes (se incluyen en el Anexo):

1) “Comparative study of the transesterification of sunflower oil with ethanol and methanol to produce biodiesel: influence of the main operating variables”, I. Reyero, G. Arzamendi, S. Zabala, L.M. Gandía, *Fuel Processing Technology* (en proceso de revisión).

2) “Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts”, Inés Reyero, Gurutze Arzamendi, Luis M. Gandía, *Chemical Engineering Research and Design*, (In Press, Doi: 10.1016/j.cherd.2013.11.017), November 2013.

3) “Hydrotalcites as catalysts and catalysts precursors for the synthesis of biodiesel”, I. Reyero, G. Arzamendi, L.M. Gandía, *Key Engineering Materials*, 571 (2013) 1-26.

4) “Structured catalysts based on Mg–Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel”, I. Reyero, I. Velasco, O. Sanz, M. Montes, G. Arzamendi, L.M. Gandía, *Catalysis Today* 216 (2013) 211-219.

También se han presentado comunicaciones en los siguientes congresos: XXI International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-21, Delft, Países Bajos, 2014), I Encuentro

de Jóvenes Investigadores de la SECAT (Málaga'14, Málaga, 2014), Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'13, Sevilla, 2013), Second International Conference CATALYSIS FOR RENEWABLE SOURCES: FUEL, ENERGY, CHEMICALS (CRS-2, Lund, Suecia, 2013), XIth European Congress on Catalysis (EUROPACAT, Lyon, Francia, 2013), 4th International Conference on STRUCTURED CATALYSTS AND REACTORS (ICOSCAR-4, Beijing, China, 2013), XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis (CICAT, Santa Fe, Argentina, 2012).

1.7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Plan de Ahorro y Eficiencia Energética en España (PAEE) 2011-2020, Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE).
- [2] Plan de Energías Renovables (PER) 2011-2020, Noviembre 2011, IDAE.
- [3] Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 8 de mayo de 2003, relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte, Diario Oficial de la Unión Europea, 17.5.2003, L123.
- [4] Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE, Diario Oficial de la Unión Europea, 05.6.2009. L140/16.
- [5] ORDEN ITC/2877/2008, de 9 de octubre de fomento del uso de biocarburantes y otros combustibles renovables con fines de transporte, BOE nº 248, 14.10.2008.
- [6] Ley 2/2011 de Economía Sostenible, BOE nº 55, 05.03.2011.
- [7] EUROBSERVER 2013, Biofuels Barometer Julio 2013. Nº 216.
- [8] REGLAMENTO (CE) No 193/2009 por el que se establece un derecho antidumping sobre las importaciones de biodiésel originario de los Estados Unidos de América, Diario Oficial de la Unión Europea, 12.03.2009, L 67/22.
- [9] REGLAMENTO (CE) No 194/2009 por el que se establece un derecho compensatorio provisional sobre las importaciones de biodiésel originarias de los Estados Unidos de América, Diario Oficial de la Unión Europea, 12.03.2009, L 67/50.
- [10] REGLAMENTO DE EJECUCIÓN (UE) Nº 1194/2013 DE LA COMISIÓN de 19 de noviembre de 2013 por el que se establece un derecho antidumping definitivo y se percibe definitivamente el derecho provisional establecido sobre las importaciones de biodiésel originario de Argentina e Indonesia, Diario Oficial de la Unión Europea, 26.11.2013, L315/2.
- [11] Documento de visión a 2030. BIOPLAT. Plataforma Tecnológica Española de la Biomasa.
- [12] EU bioenergy potential from a resource-efficiency perspective. European Environment Agency Report Nº 6/2013.
- [13] G. Knothe, J. Van Gerpen, J. Kral, The Biodiesel Handbook. AOCS Press, Champaign (IL) (2005)

- [14] AENOR NORMA UNE-EN 14214. Combustibles de automoción. Ésteres de metilo de ácidos grasos (FAME) para motores diésel. Requisitos y métodos de ensayo.
- [15] ASTM D6751–12. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels, ASTM International 2002.
- [16] E. Santacesaria, G.M. Vicente, M. Di Serio, R. Tesser, Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges, *Catalysis Today* 195 (2012) 2-13.
- [17] A.M. Ashraful, H.H. Masjuki, M.A. Kalam, I.M. Rizwanul Fattah, S. Imtenan, S.A. Shahir, H.M. Mobarak, Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review, *Energy Conversion and Management* 80 (2014) 202-228.
- [18] J.M. Encinar, N. Sánchez, G. Martínez, L. García, Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content, *Bioresource Technology* 102 (2011) 10907-10914.
- [19] A.V. Tomasevic, S.S. Siler-Marinkovic, Methanolysis of used frying oil, *Fuel Processing Technology* 81 (2003) 1-6.
- [20] J.M. Encinar, J.F. González, A. Rodríguez-Reinares, Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 513-522.
- [21] G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil, Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresource Technology* 92 (2004) 297-305.
- [22] G. Arzamendi, I. Campo, E. Arguiñarena, M. Sanchez, M. Montes, L.M. Gandia, Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH, *Chemical Engineering Journal* 134 (2007) 123-130.
- [23] M. Di Serio, M. Cozzolino, M. Giordano, R. Tesser, P. Patrono, E. Santacesaria, From homogeneous to heterogeneous catalysts in biodiesel production, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 6379-6384.
- [24] A. Kawashima, K. Matsubara, K. Honda, Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production, *Bioresource Technology* 99 (2008) 3439-3443.
- [25] M.E. Borges, L. Díaz, Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 2839-2849.
- [26] G. Vicente, M. Martinez, J. Aracil, Optimization of Brassica carinata oil methanolysis for biodiesel production, *Journal of the American Oil Chemists Society* 82 (2005) 899-904.

- [27] M.P. Dorado, E. Ballesteros, M. Mittelbach, F.J. Lopez, Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil, *Energy & Fuels* 18 (2004) 1457-1462.
- [28] J.M. Encinar, J.F. Gonzalez, A. Rodriguez-Reinares, Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 5491-5499.
- [29] G. Arzamendi, E. Arguiñarena, I. Campo, L.M. Gandía, Monitoring of biodiesel production: Simultaneous analysis of the transesterification products using size-exclusion chromatography, *Chemical Engineering Journal* 122 (2006) 31-40.
- [30] C. Brunschwig, W. Moussavou, J. Blin, Use of bioethanol for biodiesel production, *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012) 283-301.
- [31] O.S. Stamenković, A.V. Veličković, V.B. Veljković, The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives, *Fuel* 90 (2011) 3141-3155.
- [32] W.Y. Zhou, S.K. Konar, D.G.B. Boocock, Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils, *Journal of the American Oil Chemists Society* 80 (2003) 367-371.
- [33] S.M.P. Meneghetti, M.R. Meneghetti, C.R. Wolf, E.C. Silva, G.E.S. Lima, L.D. Silva, T.M. Serra, F. Cauduro, L.G. de Oliveira, Biodiesel from castor oil: A comparison of ethanolysis versus methanolysis, *Energy & Fuels* 20 (2006) 2262-2265.
- [34] J.M. Encinar, J.F. Gonzalez, J.J. Rodriguez, A. Tejedor, Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol, *Energy & Fuels* 16 (2002) 443-450.
- [35] A.V. Veličković, O.S. Stamenković, Z.B. Todorović, V.B. Veljković, Application of the full factorial design to optimization of base-catalyzed sunflower oil ethanolysis, *Fuel* 104 (2013) 433-442.
- [36] A. Bouaid, M. Martinez, J. Aracil, A comparative study of the production of ethyl esters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design, *Chemical Engineering Journal* 134 (2007) 93-99.
- [37] A.K. Domingos, E.B. Saad, H.M. Wilhelm, L.P. Ramos, Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativus* (L. Var.) crude oil applying the response surface methodology, *Bioresource Technology* 99 (2008) 1837-1845.
- [38] R.O. Feuge, Interfacial tension of oil-water systems containing technical monoglycerides and diglycerides, *Journal of the American Oil Chemists Society* 24 (1947) 49-52.

- [39] W.Y. Zhou, D.G.B. Boocock, Phase behavior of the base-catalyzed transesterification of soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists Society* 83 (2006) 1041-1045.
- [40] S. Zabala, G. Arzamendi, I. Reyero, L.M. Gandía, Monitoring of the methanolysis reaction for biodiesel production by off-line and on-line refractive index and speed of sound measurements, *Fuel* 121 (2014) 157-164.
- [41] G. Santori, G. Di Nicola, M. Moglie, F. Polonara, A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining, *Applied Energy* 92 (2012) 109-132.
- [42] Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin Jr, A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis, *Journal of Catalysis* 242 (2006) 278-286.
- [43] A. Alsalmé, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, Heteropoly acids as catalysts for liquid-phase esterification and transesterification, *Applied Catalysis A: General* 349 (2008) 170-176.
- [44] E. Lotero, Y.J. Liu, D.E. Lopez, K. Suwannakarn, D.A. Bruce, J.G. Goodwin, Synthesis of biodiesel via acid catalysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 5353-5363.
- [45] A. Baig, F.T.T. Ng, A Single-Step Solid Acid-Catalyzed Process for the Production of Biodiesel from High Free Fatty Acid Feedstocks, *Energy & Fuels* 24 (2010) 4712-4720.
- [46] K. Suwannakarn, E. Lotero, K. Ngaosuan, J.G. Goodwin, Simultaneous Free Fatty Acid Esterification and Triglyceride Transesterification Using a Solid Acid Catalyst with in Situ Removal of Water and Unreacted Methanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 2810-2818.
- [47] G. Vicente, A. Coterón, M. Martínez, J. Aracil, Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production, *Industrial Crops and Products* 8 (1998) 29-35.
- [48] M.P. Dorado, E. Ballesteros, F.J. Lopez, M. Mittelbach, Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica carinata oil for biodiesel production, *Energy & Fuels* 18 (2004) 77-83.
- [49] U. Rashid, F. Anwar, Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil, *Fuel* 87 (2008) 265-273.
- [50] F. Ferella, G.M. Di Celso, I. De Michelis, V. Stanisci, F. Veglio, Optimization of the transesterification reaction in biodiesel production, *Fuel* 89 (2010) 36-42.

- [51] V.C. Eze, A.N. Phan, A.P. Harvey, A more robust model of the biodiesel reaction, allowing identification of process conditions for significantly enhanced rate and water tolerance, *Bioresource Technology* 156 (2014) 222-231.
- [52] G. Mendow, N.S. Veizaga, B.S. Sanchez, C.A. Querini, Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol, *Bioresource Technology* 102 (2011) 10407-10413.
- [53] G. Mendow, N.S. Veizaga, B.S. Sanchez, C.A. Querini, Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol by washing with neutral water and water saturated with carbon dioxide, *Bioresource Technology* 118 (2012) 598-602.
- [54] K.G. Georgogianni, A.P. Katsoulidis, P.J. Pomonis, M.G. Kontominas, Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 671-676.
- [55] V. Lertsathapornasuk, R. Pairintra, K. Aryusuk, K. Krisnangkura, Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator, *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 1330-1336.
- [56] J. Sun, J.X. Ju, L. Ji, L.X. Zhang, N.P. Xu, Synthesis of biodiesel in capillary microreactors, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 1398-1403.
- [57] Z.Z. Wen, X.H. Yu, S.T. Tu, J.Y. Yan, E. Dahlquist, Intensification of biodiesel synthesis using zigzag micro-channel reactors, *Bioresource Technology* 100 (2009) 3054-3060.
- [58] E.L.M. Arias, P.F. Martins, A.L.J. Munhoz, L. Gutierrez-Rivera, R. Maciel, Continuous Synthesis and in Situ Monitoring of Biodiesel Production in Different Microfluidic Devices, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 10755-10767.
- [59] R. Richard, S. Thiebaud-Roux, L. Prat, Modelling the kinetics of transesterification reaction of sunflower oil with ethanol in microreactors, *Chemical Engineering Science* 87 (2013) 258-269.
- [60] S. Schwarz, E.S. Borovinskaya, W. Reschetilowski, Base catalyzed ethanolysis of soybean oil in microreactors: Experiments and kinetic modeling, *Chemical Engineering Science* 104 (2013) 610-618.
- [61] Z.Y. Qiu, L.N. Zhao, L. Weather, Process intensification technologies in continuous biodiesel production, *Chemical Engineering and Processing* 49 (2010) 323-330.
- [62] A.P. Harvey, M.R. Mackley, T. Seliger, Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 78 (2003) 338-341.
- [63] S. Behzadi, M.M. Farid, Production of biodiesel using a continuous gas-liquid reactor, *Bioresource Technology* 100 (2009) 683-689.

- [64] M.A. Dubé, A.Y. Tremblay, J. Liu, Biodiesel production using a membrane reactor, *Bioresource Technology* 98 (2007) 639-647.
- [65] R. Othman, A.W. Mohammad, M. Ismail, J. Salimon, Application of polymeric solvent resistant nanofiltration membranes for biodiesel production, *Journal of Membrane Science* 348 (2010) 287-297.
- [66] G. Kolb, Review: Microstructured reactors for distributed and renewable production of fuels and electrical energy, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 65 (2013) 1-44.
- [67] P. Sun, J. Sun, J. Yao, L. Zhang, N. Xu, Continuous production of biodiesel from high acid value oils in microstructured reactor by acid-catalyzed reactions, *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 364-370.
- [68] E. Santacesaria, M. Di Serio, R. Tesser, L. Casale, D. Verde, R. Turco, A. Bertola, Use of a Corrugated Plates Heat Exchanger Reactor for Obtaining Biodiesel with Very High Productivity, *Energy & Fuels* 23 (2009) 5206-5212.
- [69] E. Santacesaria, M. Di Serio, R. Tesser, R. Turco, M. Tortorelli, V. Russo, Biodiesel process intensification in a very simple microchannel device, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 52 (2012) 47-54.
- [70] P. Avila, M. Montes, E.E. Miró, Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies, *Chemical Engineering Journal* 109 (2005) 11-36.
- [71] K. Kawakami, R. Takahashi, M. Shakeri, S. Sakai, Application of a lipase-immobilized silica monolith bioreactor to the production of fatty acid methyl esters, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 57 (2009) 194-197.
- [72] S.T. Kolaczowski, U.A. Asli, M.G. Davidson, A new heterogeneous ZnL2 catalyst on a structured support for biodiesel production, *Catalysis Today* 147, Supplement (2009) S220-S224.
- [73] I. Reyero, I. Velasco, O. Sanz, M. Montes, G. Arzamendi, L.M. Gandia, Structured catalysts based on Mg-Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel, *Catalysis Today* 216 (2013) 211-219.
- [74] L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion, J.A. Chodorge, New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants, *Catalysis Today* 106 (2005) 190-192.
- [75] S. Pinzi, I.L. Garcia, F.J. Lopez-Gimenez, M.D.L. de Castro, G. Dorado, M.P. Dorado, The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications, *Energy & Fuels* 23 (2009) 2325-2341.

- [76] M.B. Tasić, O.S. Stamenković, V.B. Veljković, Cost analysis of simulated base-catalyzed biodiesel production processes, *Energy Conversion and Management* 84 (2014) 405-413.
- [77] L.E. Rincón, J.J. Jaramillo, C.A. Cardona, Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: An environmental and techno-economic evaluation, *Renewable Energy* 69 (2014) 479-487.
- [78] D.W. Lee, Y.M. Park, K.Y. Lee, Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in Biodiesel Synthesis, *Catalysis Surveys from Asia* 13 (2009) 63-77.
- [79] M. Zabeti, W.M.A. Wan Daud, M.K. Aroua, Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 770-777.
- [80] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, J. Kim, W.J.N. Fernando, Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review, *Applied Catalysis A: General* 363 (2009) 1-10.
- [81] M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Santacesaria, Heterogeneous catalysts for biodiesel production, *Energy & Fuels* 22 (2008) 207-217.
- [82] A.F. Lee, K. Wilson, Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel, *Catalysis Today* doi: 10.1016/j.cattod.2014.03.072. (2014)
- [83] K. Wilson, A.F. Lee, Rational design of heterogeneous catalysts for biodiesel synthesis, *Catalysis Science & Technology* 2 (2012) 884-897.
- [84] Y.C. Sharma, B. Singh, J. Korstad, Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review, *Fuel* 90 (2011) 1309-1324.
- [85] A.P.S. Chouhan, A.K. Sarma, Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 4378-4399.
- [86] A.K. Endalew, Y. Kiros, R. Zanzi, Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils, *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 3787-3809.
- [87] S. Semwal, A.K. Arora, R.P. Badoni, D.K. Tuli, Biodiesel production using heterogeneous catalysts, *Bioresource Technology* 102 (2011) 2151-2161.
- [88] D.Y.C. Leung, X. Wu, M.K.H. Leung, A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Applied Energy* 87 (2010) 1083-1095.

- [89] S.L. Yan, C. DiMaggio, S. Mohan, M. Kim, S.O. Salley, K.Y.S. Ng, Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis, *Topics in Catalysis* 53 (2010) 721-736.
- [90] J.G.G.J. E. Lotero, D.A. Bruce, K. Suwannakarn, Y. Liu, D.E. López, The Catalysis of Biodiesel Synthesis, *Specialist Periodical Reports – Catalysis* 19 (2006) 41-84.
- [91] S. Gryglewicz, Alkaline-earth metal compounds as alcoholysis catalysts for ester oils synthesis, *Applied Catalysis A: General* 192 (2000) 23-28.
- [92] M.L. Granados, M.D.Z. Poves, D.M. Alonso, R. Mariscal, F.C. Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 317-326.
- [93] M.C.G. Albuquerque, J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr, P. Maireles-Torres, MgM (M = Al and Ca) oxides as basic catalysts in transesterification processes, *Applied Catalysis A: General* 347 (2008) 162-168.
- [94] M. Kouzu, M. Tsunomori, S. Yamanaka, J. Hidaka, Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel, *Advanced Powder Technology* 21 (2010) 488-494.
- [95] P.L. Boey, G.P. Maniam, S. Abd Hamid, Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 15-22.
- [96] G.J. Suppes, M.A. Dasari, E.J. Daskocil, P.J. Mankidy, M.J. Goff, Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts, *Applied Catalysis A: General* 257 (2004) 213-223.
- [97] E. Leclercq, A. Finiels, C. Moreau, Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts, *Journal of the American Oil Chemists Society* 78 (2001) 1161-1165.
- [98] Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin Jr, X. Mo, Transesterification of poultry fat with methanol using Mg-Al hydrotalcite derived catalysts, *Applied Catalysis A: General* 331 (2007) 138-148.
- [99] A. Navajas, I. Campo, G. Arzamendi, W.Y. Hernández, L.F. Bobadilla, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, L.M. Gandía, Synthesis of biodiesel from the methanolysis of sunflower oil using PURAL® Mg–Al hydrotalcites as catalyst precursors, *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010) 299-309.

- [100] D.G. Cantrell, L.J. Gillie, A.F. Lee, K. Wilson, Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis, *Applied Catalysis A: General* 287 (2005) 183-190.
- [101] I. Reyero, G. Arzamendi, L.M. Gandía, Hydrotalcites as Catalysts and Catalysts Precursors for the Synthesis of Biodiesel, *Layered Clay Materials for Functional Applications*, *Key Engineering Materials* 571 (2013) 1-26.
- [102] W.P.S. G. R. Peterson, Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61 (1984) 1593-1597.
- [103] M. Kouzu, J.-s. Hidaka, Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review, *Fuel* 93 (2012) 1-12.
- [104] G. Arzamendi, E. Arguinarena, I. Campo, S. Zabala, L.M. Gandia, Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil, *Catalysis Today* 133-135 (2008) 305-313.
- [105] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, S. Yamanaka, J. Hidaka, Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol, *Applied Catalysis A: General* 334 (2008) 357-365.
- [106] M.C.G. Albuquerque, I. Jiménez-Urbistondo, J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr, P. Maireles-Torres, CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions, *Applied Catalysis A: General* 334 (2008) 35-43.
- [107] H. Wu, J. Zhang, Q. Wei, J. Zheng, J. Zhang, Transesterification of soybean oil to biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalysts, *Fuel Processing Technology* 109 (2013) 13-18.
- [108] A. Kawashima, K. Matsubara, K. Honda, Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production, *Bioresource Technology* 100 (2009) 696-700.
- [109] M.L. Granados, D.M. Alonso, A.C. Alba-Rubio, R. Mariscal, M. Ojeda, P. Brettes, Transesterification of Triglycerides by CaO: Increase of the Reaction Rate by Biodiesel Addition, *Energy & Fuels* 23 (2009) 2259-2263.
- [110] M. Kouzu, J.-s. Hidaka, K. Wakabayashi, M. Tsunomori, Solid base catalysis of calcium glyceroxide for a reaction to convert vegetable oil into its methyl esters, *Applied Catalysis A: General* 390 (2010) 11-18.
- [111] L. León-Reina, A. Cabeza, J. Rius, P. Maireles-Torres, A.C. Alba-Rubio, M. López Granados, Structural and surface study of calcium glyceroxide, an active phase for

- biodiesel production under heterogeneous catalysis, *Journal of Catalysis* 300 (2013) 30-36.
- [112] I. Reyero, G. Arzamendi, L.M. Gandía, Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts, *Chemical Engineering Research and Design* Doi: 10.1016/j.cherd.2013.11.017 (2013)
- [113] T.S. Wheeler, A note on the interaction of glycerol with calcium oxide and calcium hydroxide, *The Chemical News* 142 (1931) 241-243.
- [114] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications, *Catalysis Today* 11 (1991) 173-301.
- [115] K.-H. Goh, T.-T. Lim, Z. Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, *Water Research* 42 (2008) 1343-1368.
- [116] A. Vaccari, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, *Catalysis Today* 41 (1998) 53-71.
- [117] G. Wu, X. Wang, W. Wei, Y. Sun, Fluorine-modified Mg–Al mixed oxides: A solid base with variable basic sites and tunable basicity, *Applied Catalysis A: General* 377 (2010) 107-113.
- [118] S.-H. Wang, Y.-B. Wang, Y.-M. Dai, J.-M. Jehng, Preparation and characterization of hydrotalcite-like compounds containing transition metal as a solid base catalyst for the transesterification, *Applied Catalysis A: General* 439–440 (2012) 135-141.
- [119] W. Jiang, H.-f. Lu, T. Qi, S.-I. Yan, B. Liang, Preparation, application, and optimization of Zn/Al complex oxides for biodiesel production under sub-critical conditions, *Biotechnology Advances* 28 (2010) 620-627.
- [120] J.F.P. Gomes, J.F.B. Puna, L.M. Gonçalves, J.C.M. Bordado, Study on the use of MgAl hydrotalcites as solid heterogeneous catalysts for biodiesel production, *Energy* 36 (2011) 6770-6778.
- [121] X. Liu, B. Fan, S. Gao, R. Li, Transesterification of tributyrin with methanol over MgAl mixed oxides derived from MgAl hydrotalcites synthesized in the presence of glucose, *Fuel Processing Technology* 106 (2013) 761-768.
- [122] W. Xie, H. Peng, L. Chen, Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 246 (2006) 24-32.
- [123] A. Corma, S.B.A. Hamid, S. Iborra, A. Velty, Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides, *Journal of Catalysis* 234 (2005) 340-347.

- [124] M. Mokhtar, A. Inayat, J. Ofili, W. Schwieger, Thermal decomposition, gas phase hydration and liquid phase reconstruction in the system Mg/Al hydrotalcite/mixed oxide: A comparative study, *Applied Clay Science* 50 (2010) 176-181.
- [125] Y. Xi, R.J. Davis, Influence of water on the activity and stability of activated MgAl hydrotalcites for the transesterification of tributyrin with methanol, *Journal of Catalysis* 254 (2008) 190-197.
- [126] M.D. Hernandez, J.A. Reyes-Labarta, F.J. Valdes, New Heterogeneous Catalytic Transesterification of Vegetable and Used Frying Oil, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (2010) 9068-9076.
- [127] C.S. Castro, D. Cardoso, P.A.P. Nascente, J.M. Assaf, MgAlLi Mixed Oxides Derived from Hydrotalcite for Catalytic Transesterification, *Catalysis Letters* 141 (2011) 1316-1323.
- [128] F. Yagiz, D. Kazan, A.N. Akin, Biodiesel production from waste oils by using lipase immobilized on hydrotalcite and zeolites, *Chemical Engineering Journal* 134 (2007) 262-267.
- [129] G.M. Tonetto, J.M. Marchetti, Transesterification of Soybean Oil Over Me/Al₂O₃ (Me = Na, Ba, Ca, and K) Catalysts and Monolith K/Al₂O₃-Cordierite, *Topics in Catalysis* 53 (2010) 755-762.
- [130] U.A. Asli, Catalytic monoliths for biodiesel production, Tesis Doctoral, Universidad de Bath. (2011)
- [131] J.J. Creasey, A. Chieragato, J.C. Manayil, C.M.A. Parlett, K. Wilson, A.F. Lee, Alkali-and nitrate-free synthesis of highly active Mg-Al hydrotalcite-coated alumina for FAME production, *Catalysis Science & Technology* 4 (2014) 861-870.

CAPÍTULO 2

TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICÉRIDOS

2. TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICÉRIDOS

ÍNDICE

1.1	PROTOCOLO EXPERIMENTAL Y DE MONITORIZACIÓN.....	47
1.2	COMPARACIÓN ENTRE LA ETANOLISIS Y LA METANOLISIS DE TRIGLICÉRIDOS	53
1.3	MONITORIZACIÓN DE LA ETANOLISIS CON UN SENSOR DE ULTRASONIDOS	70
1.4	CONCLUSIONES	81
1.5	BIBLIOGRAFÍA	84

1.1 PROTOCOLO EXPERIMENTAL Y DE MONITORIZACIÓN

En este trabajo se ha tomado como fuente de triglicéridos un aceite de girasol refinado comercial (Urzante, Navarra). Se ha determinado su índice de acidez que ha resultado ser de 0,08 mg KOH/g de aceite, lo que indica que se trata de un aceite con muy bajo contenido de ácidos grasos libres. Como agentes de transesterificación se han empleado metanol y etanol. En el caso del metanol (grado HPLC, Scharlau), su riqueza mínima fue de 99,9 %, y su contenido máximo de agua de 0,05 %. Para el estudio de la etanolisis se ha utilizado etanol absoluto (Merk) con 99 % de riqueza mínima y contenido máximo de agua de 0,2 %.

Se han empleado relaciones molares iniciales alcohol/aceite que van de 6 a 48, si bien la relación molar de referencia entre los reactivos ha sido 12:1. Como ya se ha comentado, el catalizador es un elemento clave de la reacción bajo estudio. La concentración de catalizador es obviamente una variable de operación muy importante y su valor más adecuado viene condicionado por el tipo y actividad intrínseca del propio catalizador. Al emplear catalizadores básicos homogéneos, que son muy activos, el intervalo típico ha sido 0,1-0,3 % expresado como porcentaje en masa referido a la masa de aceite inicialmente cargada en el reactor. Cuando se emplean catalizadores heterogéneos, menos activos, la concentración de catalizador tiene que aumentarse, siendo 2 % en peso uno de los valores más frecuentemente empleados en este trabajo.

Las reacciones se llevaron a cabo en reactores discontinuos con agitación de tipo magnético en los sistemas más pequeños y agitación mecánica para los recipientes de mayor volumen. Los reactores están fabricados en vidrio y cuentan con un encamisado para circulación de un fluido térmico (agua o aceite de silicona) que permite el control de la temperatura de reacción. En la Figura 1 se muestra, a modo de ejemplo, uno de los reactores empleados. En este caso, la turbina de agitación se sustituyó por una varilla a la que se fijan dos monolitos metálicos que

constituyen el tipo de catalizadores heterogéneos estructurados que se han estudiado en este trabajo.

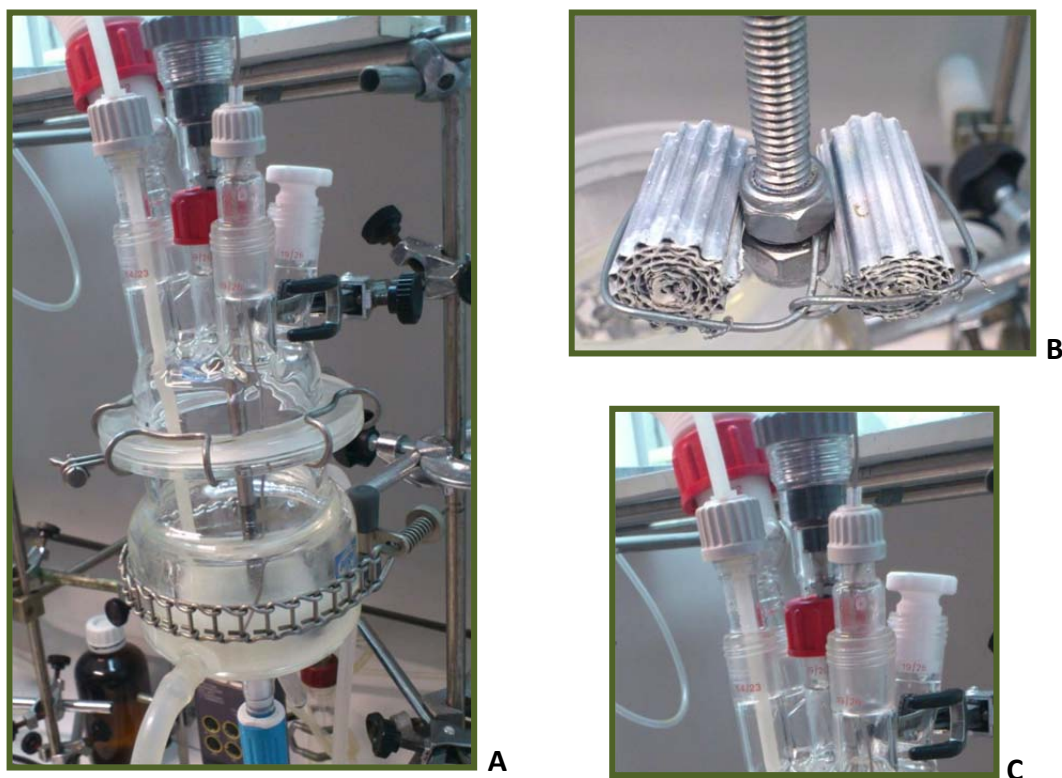


Figura 1. Reactor diseñado para trabajar con catalizadores estructurados en forma de monolitos metálicos cilíndricos. A) Reactor de vidrio encamisado de 250 mL de capacidad con agitación mecánica y sistema de muestreo mediante extracción con jeringa. B) Detalle de la sujeción de los monolitos a la varilla agitadora. C) Detalle en el que se aprecia el tubo de muestreo.

En este estudio se han empleado, de forma general, condiciones de reacción suaves: presión atmosférica y temperatura inferior a la de ebullición del alcohol a la presión de operación. Las temperaturas típicas de trabajo ha sido 50 °C al usar catalizadores homogéneos y 60 °C con los heterogéneos. Todos los sistemas de reacción disponen de una sonda termopar para la

monitorización de la temperatura de reacción y de una cánula de teflón para la extracción de muestras del contenido del reactor.

El análisis de las muestras para la monitorización de las reacciones se ha llevado a cabo mediante cromatografía líquida de exclusión de tamaño (SEC) empleando un método analítico desarrollado en nuestro grupo de investigación [1]. El equipo de SEC consta de: una bomba de alta presión, un inyector manual con un bucle de 20 μ L, un detector de índice de refracción diferencial (RID) y un sistema de 3 columnas Styragel® de 300 x 7,8 mm y porosidad variable colocadas en serie. Como líquido portador se ha empleado tetrahidrofurano (THF, VWR) con un caudal de 1 mL/min. Este método analítico permite el análisis simultáneo de todos los grupos de compuestos presentes en el medio de reacción con la excepción del catalizador y los jabones. A las muestras extraídas del reactor se les añade unas gotas de una disolución de ácido acético en THF con objeto de neutralizar el catalizador y así detener la reacción. A continuación se disuelven en THF para su inyección en el equipo de SEC (Figura 2) a través de un filtro de jeringa de 0,2 μ m. En el caso de reacciones con catalizadores heterogéneos en suspensión, se realiza una separación previa de la mayor parte del sólido mediante centrifugación (5 min, 13300 rpm).

En cromatografía líquida de exclusión de tamaños la separación se basa en el diferente volumen hidrodinámico de los analitos que permean a través de los poros de la fase estacionaria. El resultado es que las moléculas eluyen conforme a su volumen hidrodinámico, el cual está directamente relacionado con su peso molecular tal y como se ilustra en la Figura 3 para dos reacciones tomadas como ejemplo, una de metanolisis y la otra de etanolisis. En primer lugar se detectan las moléculas de mayor tamaño, los triglicéridos (TG), mientras que en último lugar se detecta el alcohol, que tiene el menor volumen hidrodinámico de entre todos los compuestos presentes.



Figura 2. Equipo de cromatografía líquida por exclusión de tamaños (SEC): Bomba de alta presión (1); Inyector manual (2); Columnas cromatográficas (3); Detector de índice de refracción diferencial (4).

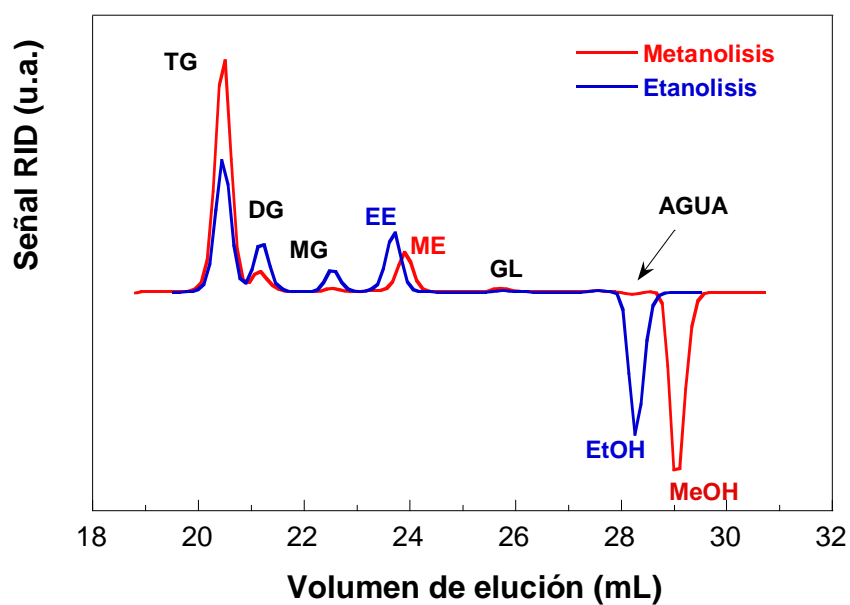


Figura 3. Cromatogramas SEC representativos de las dos reacciones estudiadas.

Se puede observar que existen diferencias claras entre el volumen de elución (o tiempo de retención) de los dos alcoholes, siendo lógicamente inferior para el etanol en comparación con el metanol. Esta diferencia se reduce sensiblemente, aunque se aprecia con claridad, entre los ésteres etílicos (EE) y metílicos (ME). Los compuestos de naturaleza lipídica o grasa como los triglicéridos (TG), diglicéridos (DG) y monoglicéridos (MG) y el glicerol, son de naturaleza común para ambas reacciones, resultando picos coincidentes. Con la ayuda de un detector de índice de refracción diferencial (RID), un software de tratamiento de datos adecuado, y los correspondientes calibrados con sustancias patrón se cuantifican todos los compuestos.

También se ha empleado la medición del índice de refracción (n_D) de las fases presentes en el medio de reacción como método rápido, sencillo y económico de monitorización de la reacción. Para ello, se centrifuga (Heraeus Pico 17, Thermo Fisher Scientific) la muestra para separar las fases alcohólica y lipídica así como el catalizador sólido cuando está presente.

En la Figura 4 se muestra, a modo de ejemplo, la evolución a lo largo del tiempo de los índices de refracción de ambas fases y la conversión de aceite para una reacción de metanolisis catalizada por una hidrotalcita Mg-Al. En la Tabla 1 se muestran los índices de refracción de los principales componentes del medio de reacción cuando se encuentran en estado puro. Se puede observar un aumento en el valor de n_D de la fase alcohólica a lo largo de la reacción que es debido al incremento de la concentración de glicerol a medida que la conversión del aceite aumenta. En efecto, como se indica en la Tabla 1, el valor de n_D del glicerol es muy superior al del metanol. A este resultado también contribuye el descenso de la concentración de metanol al ser consumido en la reacción, aunque en menor medida que el efecto anterior por encontrarse el alcohol en exceso con respecto a la concentración marcada por la estequiometría de la reacción.

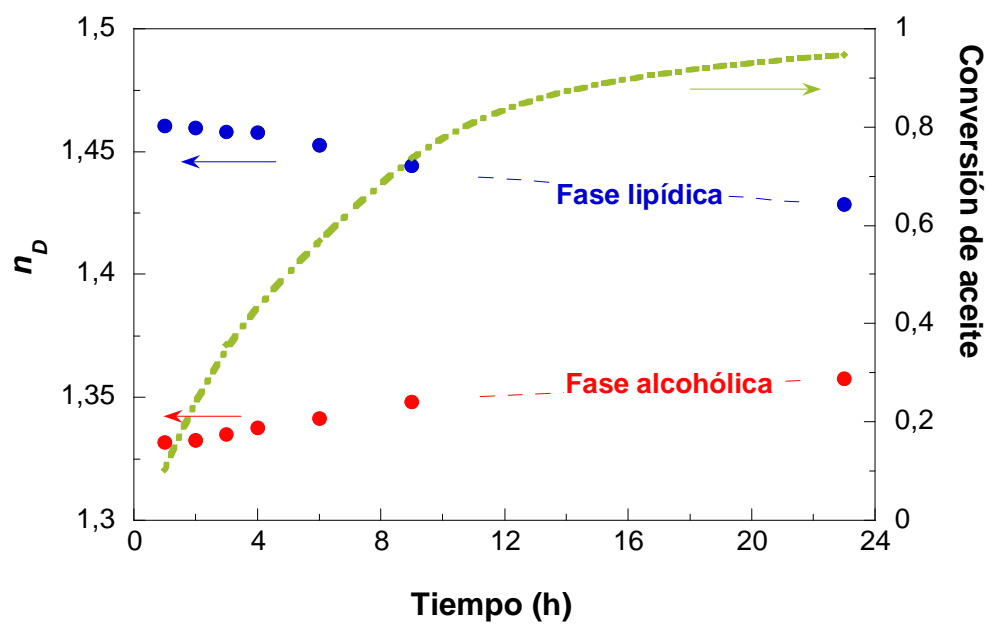


Figura 4. Evolución del índice de refracción y la conversión de aceite con el tiempo para una reacción de metanolisis (relación molar metanol/aceite inicial 48:1; catalizador: 2 % de hidrotalcita Mg-Al, 60 °C).

Tabla 1: Índices de refracción a 20 °C de compuestos puros

Compuesto	n_D^{20}
Metanol	1,3290
Etanol	1,3620
Glicerol	1,4726
Aceite	1,4728
Biodiésel	1,4570

Por lo que a la fase lipídica respecta, se registra un descenso de n_D que es debido al consumo de aceite y la formación de biodiésel que tienen lugar a medida que progresa la reacción, dado que n_D del aceite es ligeramente superior al del biodiésel (Tabla 1). Como el valor de n_D es mayor para el etanol que el metanol, la sensibilidad de esta técnica de monitorización es mayor para la metanolisis que la etanolisis.

Por último, las reacciones de transesterificación también se siguieron en tiempo real registrando la variación de la velocidad del sonido en el medio de reacción gracias a una sonda de ultrasonidos tal y como se describe detalladamente en el apartado 2.3.

1.2 COMPARACIÓN ENTRE LA ETANOLISIS Y LA METANOLISIS DE TRIGLICÉRIDOS

La transesterificación de los triglicéridos presentes en los aceites y grasas puede llevarse a cabo también con alcoholes de cadena corta distintos al metanol, en particular el etanol (reacción de etanolisis), dando lugar a los correspondientes ésteres etílicos de ácidos grasos (FAEEs) que también se consideran biodiésel [2-4], como de hecho sucede en Brasil, país en el que ya se comercializa este producto. El principal interés del empleo de etanol radica en la posibilidad de obtener este alcohol por vía renovable a partir de varias fuentes de biomasa, lo que contribuye a mejorar la sostenibilidad del biodiésel y conseguir un mayor ahorro en las emisiones de gases de efecto invernadero con su uso como combustible de motores diésel. Sin embargo, también presenta inconvenientes [5], como un aumento de los costes de producción debido a su precio más elevado en comparación con el metanol, la limitada disponibilidad de etanol desnaturalizado, o la dificultad de reciclado debido a la formación de una mezcla azeotrópica con agua durante la rectificación, lo que aumenta los costes de purificación. Este problema también está presente al intentar obtener etanol absoluto a partir de bioetanol. Hay

que tener en cuenta que hay que reducir al mínimo posible la presencia de agua en el medio de reacción ya que puede afectar negativamente al catalizador al favorecer reacciones de hidrólisis que terminan en la formación de jabones por saponificación de los ácidos grasos. Por otro lado, el agua desplaza el equilibrio entre los hidróxidos y alcóxidos alcalinos hacia la formación de los hidróxidos, mientras que la especie catalíticamente activa es el alcóxido, lo que también afecta negativamente a la reacción [6].

Por lo que respecta a la calidad del biodiésel, los ésteres etílicos (FAEEs) cuentan con algunas propiedades como combustible mejores en comparación con los ésteres metílicos tales como una mayor capacidad lubricante y estabilidad frente a la oxidación, y menor índice de yodo, lo que supone una mejora del rendimiento en climas fríos. Los FAEEs tienen un número de cetano ligeramente superior, aunque presenta también mayor viscosidad y acidez [2].

La metanolisis y la etanolisis de triglicéridos son reacciones estrechamente relacionadas por lo que, a priori, cabe esperar que presenten muchos aspectos comunes. Esto puede ayudar a explicar la escasez de estudios comparativos entre ambas reacciones que se encuentra en la literatura [7-14]. Sin embargo, a pesar de las evidentes similitudes, también se han encontrado algunas diferencias muy significativas entre estos dos sistemas de reacción. Una de las más evidentes es que mientras que la metanolisis se desarrolla en un sistema heterogéneo bifásico, la etanolisis se desarrolla en un medio cuasi-homogéneo, como se ilustra en la Figura 5 para la transesterificación de aceite de girasol. Como queda patente en las fotografías mostradas, la reacción de metanolisis muestra un color pálido de aspecto lechoso y turbio como corresponde a un medio heterogéneo en el que se ha establecido una emulsión de la fase alcohólica en forma de pequeñas gotas en el seno de la fase lipídica [15,16]. En el caso de la etanolisis se aprecia un líquido amarillento, claro y transparente que revela la presencia en el medio de reacción de una sola fase. El etanol y el aceite de girasol son muy poco miscibles, sin embargo, el característico periodo inicial de inducción que se suele encontrar en las reacciones de síntesis de biodiésel asociado a limitaciones en el transporte de materia es particularmente

corto en el caso de la etanolisis, reacción que da paso rápidamente a un medio cuasi-homogéneo, tal y como han encontrado también otros autores [3,13,17,18].

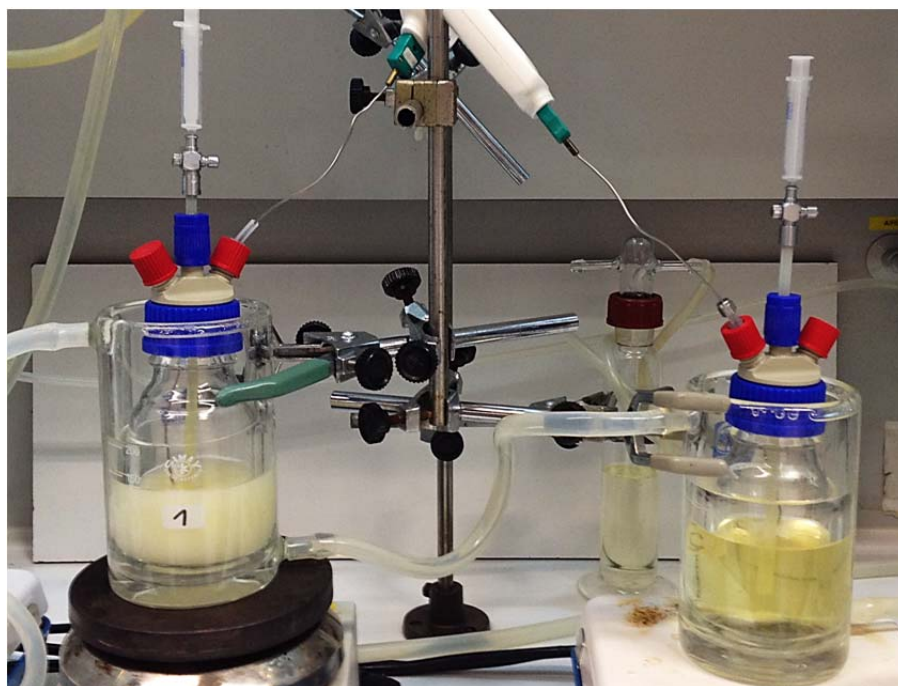


Figura 5. Fotografía de los medios de reacción empleando aceite de girasol como fuente de triglicéridos: a la izquierda, reacción de metanolisis; a la derecha, reacción de etanolisis.

Liu *et al.* estudiaron el equilibrio líquido-líquido en sistema ternarios integrados por componentes de la etanolisis del aceite de soja (con un perfil de ácidos grasos muy similar al del aceite de girasol), y encontraron que el aceite y el etanol son parcialmente miscibles, siendo la solubilidad del etanol en el aceite ligeramente mayor que la del aceite en el etanol [19]. Es muy relevante que estos autores encontraron que la solubilidad del aceite en etanol aumentara gradualmente a medida que la concentración de FAEEs se incrementaba hasta el punto de que el sistema ternario aceite/etanol/FAEEs se convertía en una disolución homogénea a 30 °C cuando el contenido en peso de FAEEs alcanzó 23,42 %. Esta situación apenas se vio afectada por la temperatura dentro del intervalo entre 30 °C y 70 °C. Por otro

lado, los productos de reacción (FAEEs y glicerol) son totalmente solubles en etanol, si bien FAEEs y glicerol son parcialmente miscibles entre sí [19] aunque la intersolubilidad aumenta en este caso con la temperatura. Estas características ayudan a entender el comportamiento del medio de reacción durante la etanolisis. El biodiésel que se va formando actúa como cosolvente y lleva al sistema a convertirse en una solución homogénea que se mantiene como tal a pesar del incremento de la concentración de glicerol si está presente un exceso suficiente de etanol. Esto constituye un inconveniente a la hora de separar los productos de reacción, lo que contrasta por completo con el caso de la metanolisis, para la que la separación de las fases lipídica y alcohólica es sencilla aprovechando su inmiscibilidad y marcada diferencia de densidad. Sin embargo, la separación de los productos es más complicada para la etanolisis, y requiere separar en primer lugar el exceso de alcohol por evaporación o destilación para su reutilización. Una vez eliminado el alcohol la separación entre el biodiésel y glicerol es rápida [19]. Son numerosos los estudios en los que se menciona la dificultad para la separación de las fases en las que se encuentran los productos de la etanolisis de triglicéridos. Por ejemplo, Silva *et al.* [20] señalan que esta dificultad se acentúa al emplear relaciones molares iniciales etanol/aceite elevadas y que está relacionada con la solubilidad del glicerol en el alcohol. Mendow *et al.* [21] y Richard *et al.* [22] también aluden a la intersolubilidad de los componentes de la transesterificación con etanol, en el último caso, de aceite de girasol con alto contenido en ácido oleico. Por su parte, Černoch *et al.* [23] atribuyen la dificultad a la presencia de jabones y, especialmente, monoglicéridos en el medio de reacción, que a su vez provocan una pérdida de rendimiento a biodiésel por favorecer la presencia de FAEEs en la fase alcohólica. Similares argumentos han sido empleados por Issariyakul y Dalai [24] para la etanolisis de aceite de colza de la variedad Canola, Likozar y Levec para el aceite de girasol [13], y Domingos *et al.* [25] en el caso de aceite derivado del rábano forrajero (*Raphanus sativus*). Los monoglicéridos son bien conocidos como eficaces agentes tensoactivos que se emplean en la industria alimentaria como emulsificantes, y son frecuentemente considerados

responsables de la particular estabilidad de las emulsiones que dificultan la separación de los productos de la etanolisis [10,26].

Debido al reciente interés por la etanolisis como ruta para la producción de biodiésel, en los últimos años han aparecido diversos estudios que han investigado la influencia de las principales variables de operación en el proceso. Estas variables, tales como la relación molar etanol/aceite inicial, el tipo y concentración del catalizador o la temperatura de reacción se han estudiado para una variedad de aceites vegetales y, en algunos casos optimizado, mediante métodos estadísticos de diseño de experimentos [20,25,27-37]. La mayoría de los resultados encontrados en estos trabajos han sido analizados en artículos de revisión recientes [2,3]. En líneas generales, mientras que existe un razonable grado de acuerdo sobre la influencia de las variables de operación en la reacción de metanolisis, en el caso de la etanolisis se aprecian mayores discrepancias entre los diversos autores. Por otro lado, en la etanolisis se observa un alto grado de interdependencia entre los valores óptimos de las principales variables de operación así como una mayor sensibilidad a la presencia de agua y ácidos grasos libres en el medio de reacción en comparación con la metanolisis [2].

En esta tesis doctoral se ha realizado una contribución a la etanolisis de aceites vegetales con catalizadores básicos homogéneos mediante el estudio de la influencia de las principales variables de operación y la comparación de los resultados con los de la reacción de metanolisis. En la Figura 6 se muestra la influencia de la relación molar alcohol/aceite inicial (valores 6:1, 12:1 y 24:1) en la conversión de aceite de girasol para reacciones llevadas a cabo a 50 °C y con 0,1 % de NaOH como catalizador (referido a la masa de aceite). Los resultados muestran con claridad que los efectos de esta variable son muy diferentes sobre las dos reacciones cuando se consideran tiempos de reacción relativamente cortos, mientras que las diferencias se reducen considerablemente si lo que se compara es la conversión final alcanzada. Así, la velocidad inicial de transesterificación, tal y como viene dada por la pendiente del tramo inicial de la curva de la conversión del aceite frente al tiempo de reacción

es muy superior para la etanolisis. Esto es así hasta el extremo de que tras apenas 2 min de reacción la etanolisis ya ha alcanzado conversiones de entre el 40 y 60 %. Sin embargo, un 60 % de conversión durante la metanolisis requiere tiempos de reacción que oscilan entre los 10 y 30 min, aproximadamente, a medida que la relación molar metanol/aceite aumenta desde 6:1 a 24:1. Por otro lado, a lo largo de la reacción de metanolisis se pone de manifiesto un cambio de tendencia que no se encuentra en la etanolisis. En efecto, mientras que inicialmente la metanolisis es más rápida cuanto menor es la proporción metanol/aceite, la reacción se va ralentizando de forma también más acusada cuanto menor es el exceso de metanol empleado. En el caso de las relaciones molares metanol/aceite 6:1 y 12:1 no se llegan a alcanzar conversiones superiores al 80 y 90 %, respectivamente. Pero lo mismo sucede durante la etanolisis a pesar de su mayor velocidad de reacción. En este caso, las conversiones finales apenas superan el 65 y 90 % para relaciones molares etanol/aceite de 6:1 y 12:1, respectivamente. Solo cuando la relación molar es 24:1 se alcanzan conversiones de aceite próximas al 100 %, tras unos 30 min de reacción durante la etanolisis y 100 min durante la metanolisis.

En la literatura existe un acuerdo prácticamente general en identificar la relación etanol/aceite inicial como una de las variables de operación de la etanolisis más influyentes ya que se suele observar un importante efecto positivo del aumento del valor de esta variable en el progreso de la reacción de transesterificación y el rendimiento a biodiésel [2,3], al igual que hemos encontrado en nuestro caso (Figura 6). Sin embargo, el exceso de etanol también tiene el efecto negativo anteriormente comentado de dificultar la separación de los productos de la reacción.

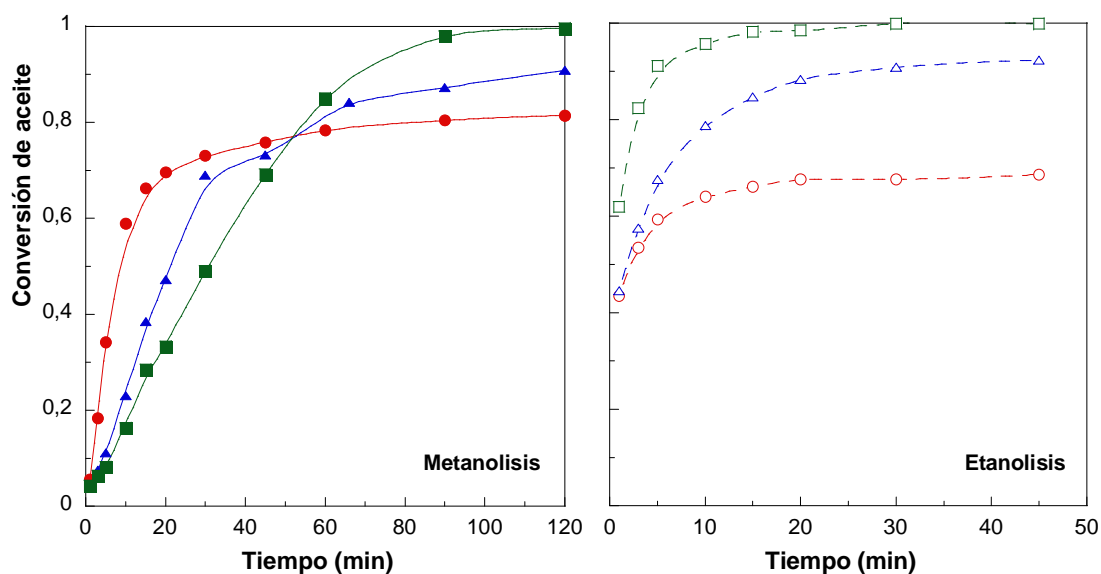


Figura 6. Evolución de la conversión de aceite de girasol para las reacciones realizadas con metanol y etanol, a 50 °C y 0,1 % de NaOH. Relación molar alcohol/aceite 6:1 (rojo), 12:1 (azul) y 24:1 (verde).

El resultado de estos efectos contrapuestos es que esta variable se tiene que optimizar para cada caso concreto. Los valores óptimos se suelen encontrar dentro de un amplio intervalo de valores que va esencialmente de 5 a 20. Esta variedad de resultados se debe en buena parte a las diferentes fuentes de triglicéridos consideradas en cada estudio y al alto grado de interacción de la relación etanol/aceite con otras variables de operación. Así, la relación etanol/aceite óptima suele aumentar al aumentar la temperatura de reacción [2] y al disminuir la concentración de catalizador [3]. En nuestro caso, para poder hacer un seguimiento más preciso de la evolución de la reacción, se ha empleado una concentración de catalizador (0,1 % de NaOH) que se encuentra bastante por debajo del valor que suele ser típico en la mayoría de los estudios publicados (1 %). Esto justificaría la elevada relación etanol/aceite (24:1) que se ha sido necesario emplear en este trabajo para poder alcanzar altas conversiones de aceite.

En la literatura se encuentran alusiones a que la velocidad de metanolisis es mayor que la de la etanolisis aunque esta conclusión no viene avalada por estudios cinéticos comparativos entre

las dos reacciones [2,8,38-40]. El principal argumento para justificar una mayor velocidad de metanolisis se basa en que, dado su menor tamaño, el anión metóxido tiene un mayor carácter nucleófilo que el anión etóxido; dicho de otro modo, la especie catalíticamente activa es más reactiva en la reacción de metanolisis que en la de etanolisis [2,11,21,24]. Sin embargo, también hay trabajos que destacan que la velocidad de la etanolisis es muy rápida [17,26]. Si tenemos en cuenta la diversidad de fuentes de triglicéridos, catalizadores y condiciones de reacción de los diferentes estudios, no se puede ser concluyente sin realizar estudios cinéticos comparativos.

En nuestro caso, los resultados demuestran que la etanolisis progresa más rápidamente que la metanolisis y creemos que este comportamiento puede guardar relación, bajo las condiciones experimentales empleadas, con el muy diferente comportamiento de fases presentado por los dos procesos [28,41]. De un lado, en la Figura 6 se puede observar que en el caso de la metanolisis, la velocidad inicial de reacción (pendiente del tramo inicial de la curva conversión frente al tiempo) aumenta a medida que la relación metanol/aceite disminuye. Este comportamiento ha sido explicado en trabajos previos de nuestro grupo [42]. Debido al carácter heterogéneo de la reacción y al hecho de que el catalizador se encuentra disuelto en la fase alcohólica, para una carga de catalizador dada, la concentración del catalizador aumenta a medida que el volumen de alcohol empleado disminuye, es decir, a medida que disminuye la relación metanol/aceite inicial. La mayor concentración de catalizador explicaría la mayor velocidad inicial de metanolisis. En el caso de la etanolisis, la relación alcohol/aceite tiene muy poca influencia en la velocidad inicial de reacción, que es muy elevada en los tres casos considerados. Como se ha destacado anteriormente, las reacciones de etanolisis transcurren en el seno de un medio homogéneo que se forma a los pocos segundos de haber iniciado la reacción. Este medio es estable y no se produce separación de las fases lipídica y alcohólica aunque cese la agitación, lo que se atribuye a la miscibilidad de los diferentes componentes en presencia de FAEEs [19,43]. Como es lógico, cabe esperar una elevada

velocidad de reacción en un medio homogéneo en comparación con otro, de muy similar naturaleza química, pero heterogéneo ya que desaparece la resistencia a la transferencia de materia asociada a la interfase. Por otro lado, como el volumen del medio de reacción viene fundamentalmente dado por la cantidad empleada de aceite, y al permanecer ésta constante, el volumen del medio de reacción, y en consecuencia la concentración de catalizador, permanecen prácticamente constantes al variar la relación etanol/aceite lo que explicaría la escasa sensibilidad de la velocidad de reacción inicial con respecto a esta variable. Como se mostrará en el capítulo 3, un modelo cinético de tipo pseudohomogéneo describe satisfactoriamente el proceso de etanolisis, lo que avala esta explicación.

Como también se ha señalado anteriormente, tanto para la metanolisis como para la etanolisis del aceite de girasol, hemos encontrado conversiones finales claramente por debajo del 100 % al emplear relaciones molares alcohol/aceite iguales a 6:1 y 12:1. En la Figura 6 se aprecia que la forma de las curvas indica una gradual ralentización de las reacciones hasta alcanzar una conversión estable. Similares curvas conversión frente a tiempo de reacción fueron encontradas por Encinar *et al.* [28] durante la etanolisis de aceite de *Cynara cardunculus L.* catalizada por NaOH y KOH. Este comportamiento resulta coherente con un consumo del catalizador, cuya concentración va disminuyendo paulatinamente hasta que resulta consumido por completo. Como también se verá en el capítulo 3, un modelo cinético que incorpora reacciones de saponificación por las cuales se consume el catalizador ajusta satisfactoriamente las curvas conversión de aceite frente a tiempo de reacción. Estas reacciones implicarían al hidróxido sódico y, fundamentalmente, los triglicéridos, dando lugar a la formación de jabones [44,45]. Si bien la síntesis de biodiésel se realiza con un exceso del alcohol para poder alcanzar altas conversiones de equilibrio, los valores finales obtenidos con las relaciones molares 6:1 y 12:1 están muy por debajo de los valores de equilibrio, que en todos los casos se encuentran por encima del 99 % de conversión [46]. El hecho de que para una relación molar alcohol/aceite suficientemente elevada (24:1) sí sea posible alcanzar una conversión próxima a

la de equilibrio sin que se agote el catalizador pone de manifiesto el carácter competitivo de los procesos implicados. Si la concentración de alcohol es muy elevada, se aceleran las reacciones de transesterificación, en detrimento de las de saponificación, lo que evita que el catalizador se llegue a agotar. Este mismo argumento ha sido empleado por Tsuji *et al.* [44] quienes afirman que el empleo de un exceso de alcohol en la síntesis de biodiésel no se justifica tanto para superar limitaciones termodinámicas como para contrarrestar el efecto negativo de las reacciones de saponificación. Indudablemente, los resultados mostrados en la Figura 6 siguen viniendo muy condicionados por la baja concentración de catalizador empleado [36].

Hasta el momento, los resultados se han analizado en términos de conversión del aceite; sin embargo, al tratarse de una reacción múltiple, es importante considerar también la selectividad hacia los productos deseados (ésteres alquílicos y glicerol). Al combinar la conversión con la selectividad resulta el concepto de rendimiento. En la Figura 7 se observa que el rendimiento a biodiésel es mayor para la metanolisis que la etanolisis, y que para la metanolisis aumenta al aumentar la relación alcohol/aceite mientras que para la etanolisis es poco sensible a esta variable.

Estos resultados obviamente implican que la presencia de productos intermedios debe ser más elevada durante la etanolisis que la metanolisis. Este es un aspecto sobre el que existe muy poca información en la literatura a pesar de su importancia ya que la presencia de monoglicéridos y diglicéridos, así como de aceite sin reaccionar o glicerol, en el producto final afecta negativamente a las propiedades del biodiésel por lo que la concentración de estos compuestos está limitada por los diferentes estándares de calidad.

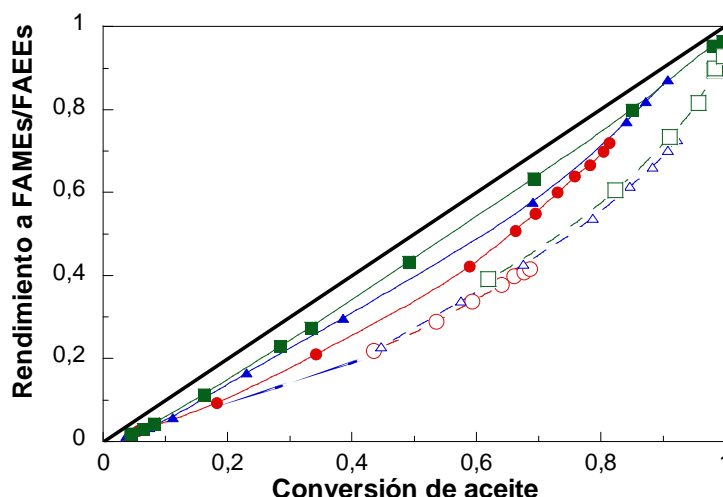


Figura 7. Rendimiento a FAMES (símbolos rellenos) y FAEEs (símbolos huecos) para la transesterificación de aceite de girasol a 50 °C y 0,1 % de NaOH. Relación molar alcohol/aceite 6:1 (rojo), 12:1 (azul) y 24:1 (verde).

En la Figura 8 se puede comprobar cómo, en efecto, los rendimientos a diglicéridos, y especialmente a monoglicéridos, son bastante superiores durante la etanolisis en comparación con la metanolisis. Los resultados sugieren que deben existir notables diferencias entre los parámetros cinéticos de estas reacciones [17]. Así, durante la etanolisis, si bien el paso de triglicéridos a diglicéridos es rápido, como indica el rápido aumento de la conversión que se observa en la Figura 6 a tiempos de reacción cortos, el paso de diglicéridos a monoglicéridos, y de estos a glicerol parecen ser considerablemente más lentos. Si se considera la situación cuando la conversión de aceite es próxima al 100 % (relación molar alcohol/aceite 24:1), el rendimiento final a monoglicéridos de la etanolisis es aproximadamente 4 veces superior al de la metanolisis.

Entre las escasas referencias que se pueden encontrar en la literatura sobre esta cuestión, Zhou *et al.* [10] observaron que el contenido en ésteres alquílicos (biodiésel) del producto final disminuía de forma significativa a medida que la longitud de la cadena del alcohol empleado

para la transesterificación de aceite de girasol y de colza (Canola) aumentaba al pasar de metanol a etanol y n-butanol. Los autores plantean el empleo de adsorbentes para reducir el contenido de monoglicéridos del producto al entenderlo más factible que su control por medio de las variables de reacción. Zhou y Boocock [11] y Černoch *et al.* [23] han relacionado la estabilidad de las emulsiones que se forman durante la etanolisis en comparación con la metanolisis con la mayor producción de monoglicéridos y diglicéridos que tiene lugar al emplear etanol para la transesterificación. Similares observaciones han sido realizadas por Likozar y Levec [13] en un estudio con varios aceites vegetales al comparar la metanolisis con el empleo de alcoholes como el etanol, isopropanol, n-butanol y *tert*-butanol.

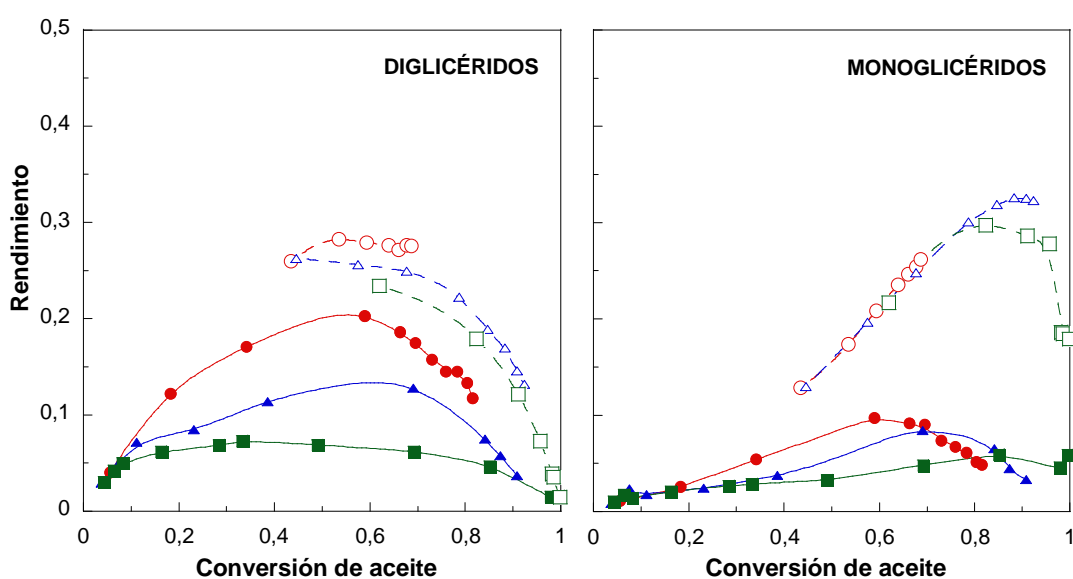


Figura 8. Evolución del rendimiento a diglicéridos y monoglicéridos para la metanolisis (símbolos rellenos) y etanolisis (símbolos huecos) de aceite de girasol a 50 °C y 0,1 % de NaOH. Relación molar alcohol/aceite 6:1 (rojo), 12:1 (azul) y 24:1 (verde).

En la Figura 8 se comprueba que tanto para la metanolisis como la etanolisis la evolución de los productos intermedios es consistente con un esquema de reacciones en serie [42]. La primera categoría de productos (los diglicéridos) alcanzan el rendimiento máximo a

conversiones de aceite de aproximadamente el 50 % para la etanolisis y el 60 % para la metanolisis. Para la siguiente categoría de productos (los monoglicéridos), el rendimiento máximo se desplaza, lógicamente, a conversiones de aceite superiores, 60-85 % para la metanolisis y 80-95 % para la etanolisis. El hecho de que el máximo rendimiento de monoglicéridos durante la etanolisis se produzca a conversiones tan altas parece compatible con una última etapa (paso de monoglicéridos a glicerol) particularmente lenta durante la etanolisis. La relativamente alta concentración de monoglicéridos es probable que sea en parte responsable de la estabilidad del medio de reacción de la etanolisis frente a la separación de las fases lipídica y alcohólica, como se ha comentado anteriormente.

En la Figura 8 se observa también un efecto positivo de la relación alcohol/aceite sobre la producción de biodiésel dado que al aumentar el exceso de alcohol disminuye el rendimiento a los productos intermedios, lo cual es lógico ya que al aumentar la concentración de uno de los reactivos debe aumentar la velocidad de las etapas directas de las diferentes reacciones de transesterificación [17,47]. Este efecto es más acusado en la reacción de metanolisis que la de etanolisis. Como ya se ha explicado, debido a su diferente comportamiento desde el punto de vista de sistema heterogéneo/homogéneo y que el catalizador homogéneo se encuentra en la fase alcohólica, cabe esperar que la relación alcohol/aceite tenga un efecto mucho mayor sobre la concentración de catalizador en el medio de reacción en la metanolisis que en la etanolisis lo que podría explicar la mayor sensibilidad a esta variable cuando el alcohol empleado es el metanol.

Junto con la relación molar alcohol/aceite inicial, la concentración de catalizador es otra de las variables de operación más influyentes en la síntesis de biodiésel. En la Figura 9 se muestra la evolución de la conversión de aceite de girasol durante las reacciones de metanolisis y etanolisis (50 °C, relación molar alcohol/aceite 12:1) con concentraciones de NaOH de 0,1 % y 0,2 % en peso referida a la masa de aceite cargada en el reactor. Se puede observar que la velocidad de ambas reacciones aumenta considerablemente al aumentar la concentración de

catalizador y que la etanolisis sigue siendo bastante más rápida que la metanolisis. Al duplicar la concentración inicial de NaOH es posible alcanzar la conversión prácticamente completa con una relación molar alcohol/aceite igual a 12:1, a diferencia de lo observado con 0,1 % de NaOH (Figuras 6 y 9). Para ello se requieren unos 45 min de reacción durante la etanolisis y algo más de 100 min durante la metanolisis. Claramente, en las nuevas condiciones, debe seguir quedando suficiente catalizador activo en el medio de reacción como para permitir muy elevados grados de avance de las reacciones de transesterificación.

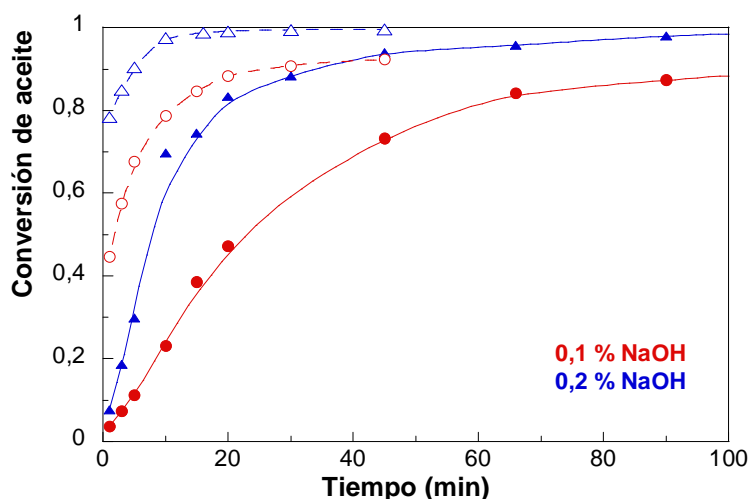


Figura 9. Evolución de la conversión de aceite para la metanolisis (símbolos rellenos) y etanolisis (símbolos huecos) de aceite de girasol a 50 °C, con relación molar alcohol/aceite 12:1 y dos concentraciones de catalizador (NaOH): 0,1 % (símbolos rojos) y 0,2 % (símbolos azules).

Como se indicó al discutir los resultados presentados en la Figura 6, al usar hidróxidos de metales alcalinos como catalizadores de transesterificación, la especie catalíticamente activa es el anión metóxido (o etóxido) formado por la reacción del hidróxido alcalino con el alcohol [48-50]. Sin embargo, las reacciones de saponificación, que producen jabones, suponen el consumo de catalizador, el cual puede llegar a agotarse si no se encuentra presente en cantidad suficiente. Para comprobar la existencia de catalizador activo en el medio de reacción

se han realizado ensayos tanto cualitativos (comprobación del viraje de la fenolftaleína sobre una muestra de reacción) como cuantitativos (valoración ácido-base del glicerol). En la Tabla 2 se recogen los resultados obtenidos en los ensayos cualitativos para diferentes reacciones de etanolisis, donde (+) indica viraje positivo del indicador y (-) viraje negativo. Como se puede observar, el viraje resulta siempre positivo para tiempos de reacción de hasta 120 min cuando la concentración inicial de catalizador es del 0,2 % en peso. Esto indica que existe catalizador activo y justifica que se puedan alcanzar elevadas conversiones de aceite. Sin embargo, cuando la concentración de catalizador es de 0,1 %, se obtiene resultado negativo tras 1 h de reacción si la relación molar etanol/aceite inicial es 6:1 y tras unas 2 h cuando la relación molar aumenta a 12:1. Como ya se indicó anteriormente, un mayor exceso de alcohol resulta positivo para preservar el catalizador al favorecer las reacciones de transesterificación frente a las de saponificación. Al realizar ensayos sobre las fases por separado tras la evaporación del exceso de alcohol, sólo se obtuvieron ensayos positivos sobre la fase glicerol y no en el biodiésel, lo que demuestra que el catalizador activo sólo está presente en la fase alcohólica.

Tabla 2. Test de viraje de la fenolftaleína sobre muestras de etanolisis (50 °C) de aceite de girasol obtenidas a diferentes tiempos y condiciones de reacción.

	Etanol/aceite (mol/mol)	6:1	6:1	12:1	12:1
	Catalizador (%)	0,1	0,2	0,1	0,2
Tiempo de reacción (min)	15	+	+	+	+
	30	+	+	+	+
	60	-	+	+	+
	120	-	+	-	+

En cuanto a las medidas cuantitativas, se realizaron valoraciones con HCl 0,01 M del glicerol obtenido a los 45 min en reacciones de etanolisis llevadas a cabo a 50 °C, relación molar etanol/aceite 12:1 y diferentes concentraciones iniciales de NaOH. Los resultados se incluyen en la Figura 10 y muestran que para concentraciones iniciales de catalizador del 0,06 %, 0,1 % y 0,3 %, el NaOH activo presente en el glicerol y referido al aceite inicial se reduce tras 45 min de reacción a prácticamente cero, 0,006 % y 0,07 %, respectivamente, lo que demuestra claramente la existencia de procesos que llevan al consumo paulatino del catalizador.

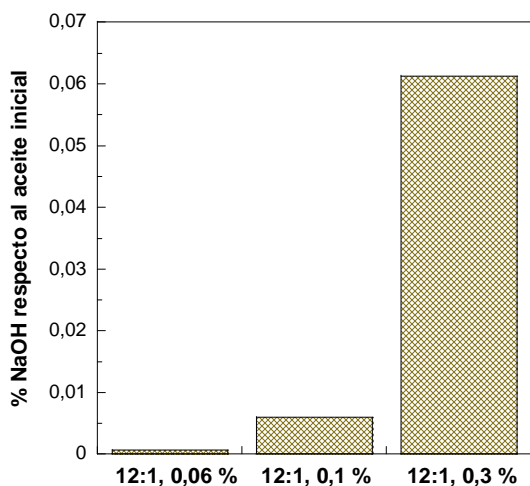


Figura 10. Catalizador libre presente en la fase glicerol de las reacciones realizadas en las condiciones indicadas.

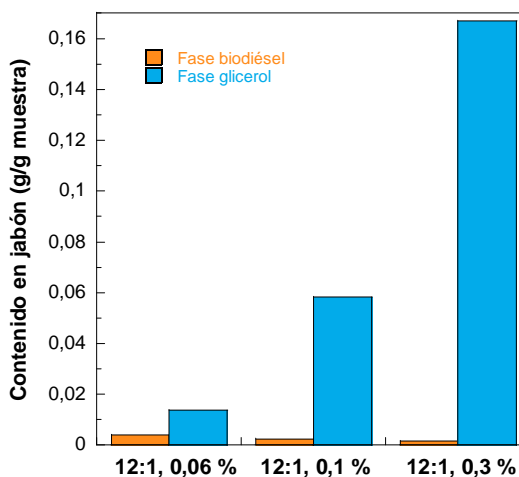


Figura 11. Contenido en jabón en el biodiésel y el glicerol de las reacciones realizadas en las condiciones indicadas.

Con el fin de comprobar la formación de jabones, se han realizado valoraciones ácido-base conforme al método oficial de análisis de la AOCS (American Oil Chemists' Society) y la norma mexicana equivalente [51,52]. Para ello se emplea azul de bromofenol como indicador tras la neutralización del catalizador presente en el medio. Se procedió a la evaporación del etanol y tras la separación del biodiésel y glicerol, se realizó la valoración correspondiente para cada una de las fases; los resultados se incluyen en la Figura 11.

Como se puede observar, los jabones se encuentran fundamentalmente en el glicerol, y su contenido aumenta, como es lógico, al aumentar la concentración inicial de catalizador. A la vista de las concentraciones de catalizador libre y los contenidos en jabón se deduce que el catalizador queda en buena parte desactivado al dar lugar a la formación de jabones, tanto por reacción con los ácidos grasos que constituyen la débil acidez del aceite empleado, como con los ésteres, fundamentalmente, triglicéridos, presentes en el medio de reacción.

Estos resultados concuerdan con los de Zhou y Boocock [41], quienes estudiaron la presencia de jabones en las distintas fases para reacciones de transesterificación de aceite de soja llevadas a cabo empleando metanol y etanol. Estos autores observaron que la velocidad de formación de jabones es mucho más rápida que la de la propia transesterificación. Así, al analizar el contenido total en jabones de muestras extraídas tras diferentes tiempos de reacción, se encontró que tras tan solo 5 min, la formación de jabón era cercana al 100 % de la teórica a partir de la cantidad de catalizador empleado. Mendow *et al.* [21,35] encontraron que la formación de jabones es especialmente importante en las reacciones de etanolisis, entre 3 y 4 veces superior al formado durante la metanolisis bajo las mismas condiciones de reacción. La mejor intersolubilidad de los diferentes componentes en presencia de etanol y FAEEs es considerada como una de las principales razones para explicar este diferente comportamiento de la etanolisis y la metanolisis. Estos autores emplearon como catalizadores NaOH, KOH y los metóxidos de Na y K, encontrando la formación de jabones en todos los casos, pero especialmente al emplear los hidróxidos alcalinos, que resultaron consumidos por completo; además la saponificación resultó más rápida al emplear los compuestos de K [35]. El problema que supone la formación de jabones no se puede evitar cuando se emplean catalizadores homogéneos basados en metales alcalinos [25,29], por lo que su eliminación, normalmente mediante neutralización y lavado es una de las etapas importantes de la purificación del biodiésel [53].

1.3 MONITORIZACIÓN DE LA ETANOLISIS CON UN SENSOR DE ULTRASONIDOS

En trabajos previos del grupo se ha justificado la necesidad e interés de disponer de nuevos métodos, sencillos y fiables para la monitorización de las reacciones de síntesis de biodiésel [1,15]. Zabala *et al.* [15] han desarrollado un novedoso procedimiento para llevar a cabo el seguimiento en línea y tiempo real de la reacción de transesterificación con metanol mediante la medida de la velocidad de propagación del sonido en el medio de reacción con un sensor de ultrasonidos colocado en el reactor. En este apartado se muestran los resultados de la adaptación de este método de monitorización a la reacción de transesterificación con etanol. Como punto de partida, nos encontramos con las diferencias frente a la metanolisis ya comentadas y relativas al comportamiento cuasi homogéneo y a la muy superior velocidad de reacción de la etanolisis del aceite de girasol.

Los ultrasonidos son ondas similares a las del sonido, pero se caracterizan por unas frecuencias tan altas que no son detectables por el oído humano (por encima de 16 kHz). Cuando se somete un material a un campo de ondas de ultrasonidos, los átomos constituyentes vibran con respecto a su posición de equilibrio a una frecuencia igual que las ondas ultrasónicas. Cuando la perturbación desaparece, el material vuelve a su posición de equilibrio, por lo que no hay movimiento neto salvo para muy altas intensidades.

Las aplicaciones prácticas de los ultrasonidos pueden dividirse en dos categorías, dependiendo de si son de baja o alta intensidad [54]. Los ultrasonidos de baja intensidad corresponden a niveles de energía menores que 1 W/cm^2 ; en estos casos la onda ultrasónica no provoca alteraciones físicas o químicas en las propiedades del material por el que se propagan, son de tipo no destructivo. Sus principales aplicaciones consisten en técnicas analíticas para caracterizar ciertas propiedades físico-químicas de las sustancias, como su composición, estructura, estado físico e incluso la medida de caudales de circulación de fluidos. Por contra,

la potencia de los ultrasonidos de alta intensidad ($10\text{-}1000\text{ W/cm}^2$) es tan alta que provocan alteraciones físicas en el material sobre el que se aplican o incluso pueden estimular algunas reacciones químicas, como por ejemplo la oxidación. Los ultrasonidos de alta intensidad se vienen utilizando en laboratorios de investigación desde hace muchos años para generar emulsiones, romper células, dispersar material agregado, limpieza y, más recientemente, para controlar procesos de cristalización, desactivación de enzimas o la mejora de operaciones de secado y filtrado. Incluso se han ensayado con éxito para aumentar el rendimiento de la transesterificación de triglicéridos para la obtención de biodiésel [55-58].

En lo que al presente trabajo se refiere, se han empleado ultrasonidos de baja intensidad ($0,78\text{ W/cm}^2$) con una frecuencia de 2 MHz . Los parámetros que suelen medirse más frecuentemente con este tipo de equipos son la velocidad de propagación del sonido (c_{us}) y el coeficiente de atenuación o la impedancia acústica. El analizador de ultrasonidos PIOX® S 6725 empleado en este trabajo permite hacer medidas instantáneas en continuo de la velocidad de propagación del sonido en un medio líquido.

La velocidad del sonido en un líquido se puede expresar en función de la compresibilidad (β) y densidad (ρ) del medio conforme a la siguiente expresión:

$$c_{us} = \frac{1}{\sqrt{\beta \cdot \rho}} \quad (1)$$

Puesto que la compresibilidad y densidad de un material dependen de su estructura, composición química y estado de agregación, la medida de la velocidad de ondas ultrasónicas puede dar información acerca de las propiedades del material. La compresibilidad describe en qué grado varía el volumen ante cambios de presión. Un material con baja compresibilidad se caracteriza por una fuerte interacción entre las moléculas que lo componen; a medida que aumenta la fortaleza de los enlaces, mayor es la velocidad del sonido a través del material. Por el contrario, si la compresibilidad aumenta, la velocidad del sonido disminuye.

El comportamiento de las ondas ultrasónicas en sistemas heterogéneos como emulsiones o dispersiones presenta algunas peculiaridades. Se pueden distinguir dos efectos principales, el viscoelástico y el térmico [59]. Bajo la influencia de una onda ultrasónica se ejerce una fuerza inercial sobre los elementos del medio disperso que provoca una oscilación con respecto al dispersante que es en parte amortiguada por el efecto viscoso del medio. La magnitud del efecto viscoelástico depende de la diferencia de densidades entre los componentes de cada fase. El efecto térmico adquiere relevancia cuando las propiedades térmicas de los componentes de las fases difieren significativamente, lo que genera fluctuaciones de temperatura en el sistema. Los equipos de ultrasonidos tienen multitud de aplicaciones como el control de cambio de fases, la detección de cuerpos extraños o el análisis de la composición de ciertas mezclas. Además tienen un gran interés en el campo de las emulsiones permitiendo la determinación de concentraciones o la distribución de tamaños de gotas dispersas en líquidos [60]. Uno de los inconvenientes de esta técnica es que la presencia de burbujas de aire en la muestra puede atenuar la onda ultrasónica en gran medida. A este problema hay que añadir la escasez de información sobre las propiedades termofísicas (compresibilidad, capacidad calorífica y conductividad térmica) de ciertos materiales, lo que dificulta la realización de predicciones teóricas [61,62].

El equipo empleado para realizar las medidas de la velocidad del sonido en línea consta de dos transductores separados por una determinada distancia (ver el componente nº 6 en la Figura 12), registrándose el tiempo que invierte la onda en recorrer esa distancia. Para este trabajo se ha empleado un sensor que está en contacto directo con el fluido a analizar. Los transductores funcionan tanto como emisores como receptores. A partir de un pulso de voltaje el transmisor genera una señal de ultrasonidos que se transmite a través del material y tras un tiempo determinado alcanza el receptor. A partir del tiempo que transcurre entre la emisión y la recepción de la onda se determina la velocidad del sonido.

Los ensayos se llevaron a cabo en un reactor discontinuo tanque agitado de 1 L de capacidad (ver Figura 12) empleando agitación mecánica con una turbina de 6 cm de diámetro girando a una velocidad de 400 rpm.

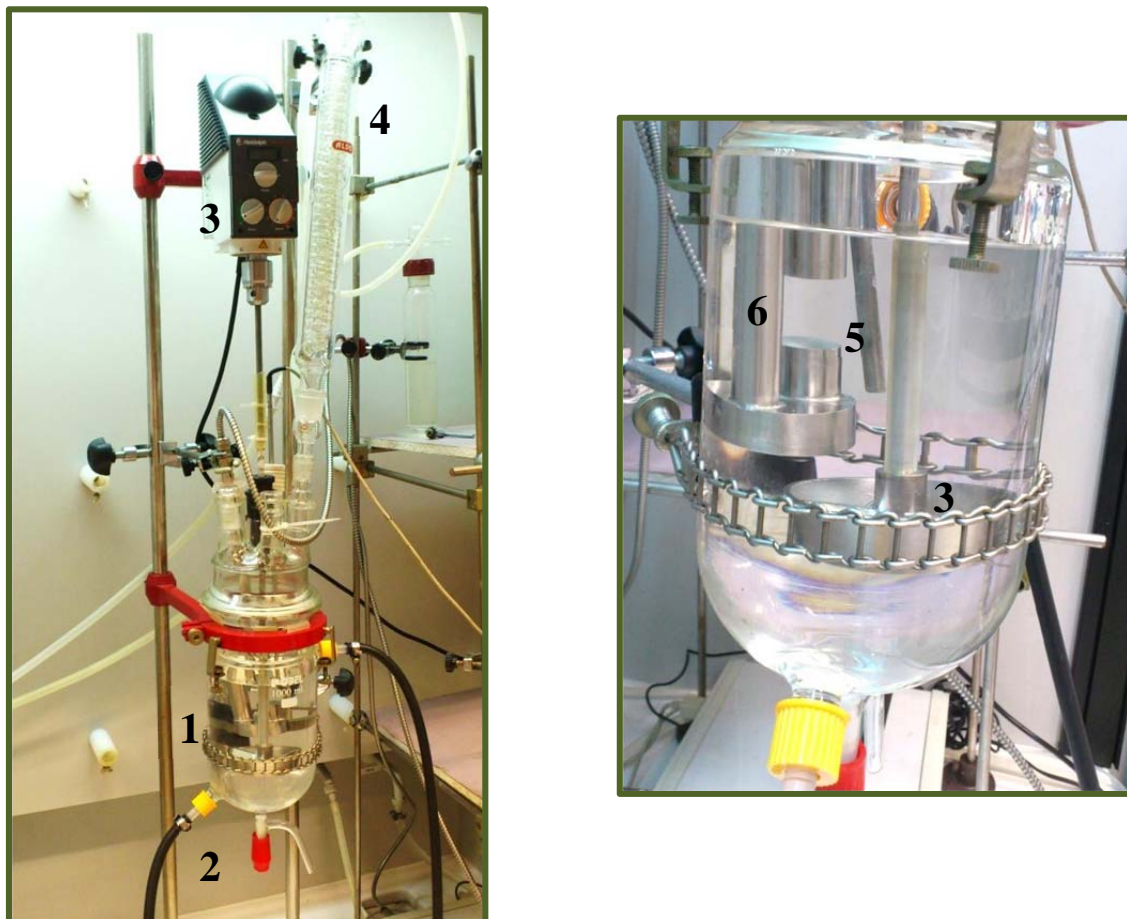


Figura 12. Fotografías del sistema experimental empleado. 1: Reactor. 2: Sistema de calefacción y control de temperatura mediante un baño termostático de silicona. 3: Turbina para agitación mecánica. 4: Condensador de reflujo. 5: Sonda termopar. 6: Sonda de medida de velocidad del sonido.

Se emplea un baño termostático de silicona HUBER (UNISTAT 340 W) que permite controlar la temperatura, la cual se mide mediante una sonda termopar sumergida en el reactor. El sensor

de ultrasonidos también se encuentra sumergido en el medio de reacción y se ha utilizado el transmisor como interfaz, registrando el valor de c_{us} y la temperatura a intervalos de 2 s. También se tomaron muestras líquidas con una jeringa para ser analizadas por cromatografía líquida (SEC).

Se han monitorizado reacciones de transesterificación donde se ha variado la temperatura, el contenido de catalizador y la relación molar etanol/aceite inicial. De forma general se han buscado aquellas condiciones en las que la reacción no sea excesivamente rápida con el fin de poder adquirir el mayor número de datos experimentales posible.

Los resultados incluidos en la Figura 13 muestran que la velocidad del sonido aumenta al progresar tanto la reacción de metanolisis como la de etanolisis. La variación de la velocidad depende de la relación alcohol/aceite y es mayor conforme aumenta el contenido de alcohol. Sin embargo, la sensibilidad es mayor en el caso de la metanolisis que para la etanolisis. En efecto, en las reacciones llevadas a cabo con metanol los valores de velocidad del sonido a lo largo de la reacción varían dentro de un intervalo más amplio, entre 35 y 40 m/s, frente a 15-20 m/s en el caso de la etanolisis.

En los estudios realizados con la medida del índice de refracción (n_D) para la monitorización de la reacción también se observó una sensibilidad mucho menor de la técnica en las reacciones llevadas a cabo con etanol. Tras los primeros minutos, en los que coexisten 2 fases, el sistema se vuelve homogéneo, con lo que se amortiguan las variaciones de propiedades como la densidad (y por tanto la velocidad del sonido) y el índice de reacción. Esta característica del sistema que constituye el medio de reacción de la etanolisis parece ser responsable de la menor sensibilidad de las técnicas de monitorización basadas en la medida de estas variables.

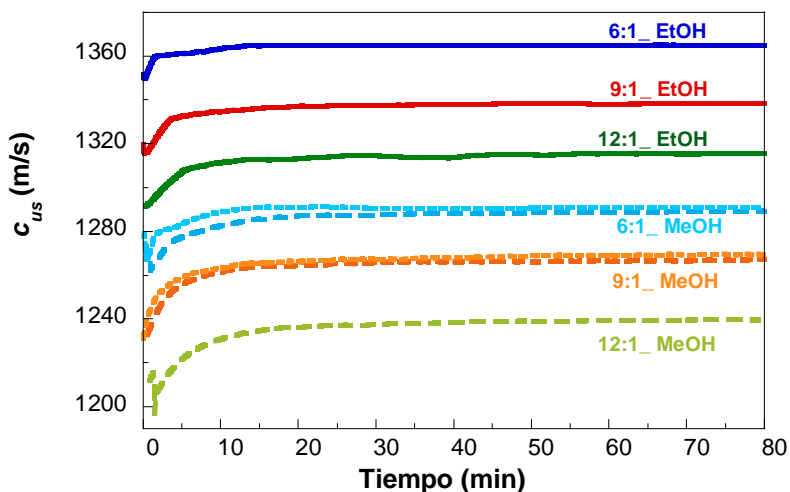


Figura 13 Variación de la velocidad del sonido con el tiempo para reacciones de transesterificación (relaciones molares alcohol/aceite 6:1, 9:1 y 12:1) realizadas a 23 °C y 0,1 % NaOH con etanol (línea continua) y con metanol [15] (línea discontinua).

En las Figuras 14 y 15 se muestra la variación de la velocidad del sonido a lo largo de reacciones de etanolisis llevadas a cabo en diferentes condiciones experimentales. En la Figura 14 se aprecia cómo al aumentar la temperatura de reacción disminuye considerablemente la velocidad del sonido y la variación que experimenta esta magnitud a lo largo de la reacción, con la consiguiente pérdida de sensibilidad para la monitorización del proceso. En la Figura 15 se observa que también se produce una amortiguación de la variación de la velocidad del sonido al aumentar la relación etanol/aceite que se puede explicar por la mayor dilución del medio; sin embargo, el efecto no es tan pronunciado como el producido por el aumento de la temperatura.

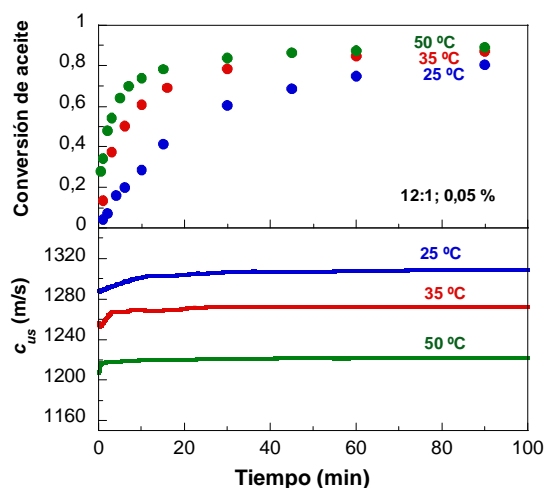


Figura 14. Evolución de la velocidad del sonido y de la conversión de aceite para reacciones realizadas con relación molar etanol/aceite 12:1, 0,05 % de NaOH y a las temperaturas indicadas.

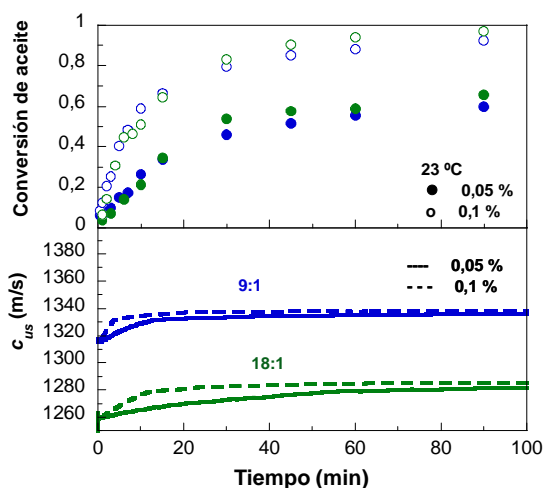


Figura 15. Evolución de la velocidad del sonido y de la conversión de aceite para reacciones realizadas con relaciones molares etanol/aceite 9:1 y 18:1, 23 °C y diferentes concentraciones de catalizador.

Tomando como referencia el trabajo realizado en el grupo sobre la monitorización de la metanolisis [15] y puesto que durante las reacciones estudiadas se observó una variación del valor de c_{us} con la conversión del aceite y las distintas variables de operación, se ha propuesto el siguiente modelo para describir la evolución de c_{us} a lo largo de la etanolisis de aceite de girasol:

$$c_{us} = c_{23^{\circ}\text{C}} + a_{\omega} \cdot \omega_A + a_{\omega^2} \cdot \omega_A^2 + a_{\omega x} \cdot \omega_A \cdot x_{us} + a_T \cdot (T - 23) + a_{\omega T} \cdot \omega_A \cdot (T - 23) \quad (2)$$

Donde $c_{23^{\circ}\text{C}}$ es la velocidad del sonido a conversión cero y a la temperatura de referencia (23 °C), a_{ω} y a_{ω^2} son los coeficientes correspondientes a la fracción másica inicial de alcohol (ω_A), $a_{\omega x}$ es el coeficiente cruzado correspondiente al efecto de la conversión de aceite (x_{us}) y fracción másica de alcohol; a_T es el parámetro correspondiente a la temperatura (T) y $a_{\omega T}$ es

el parámetro correspondiente al efecto simultáneo de la temperatura y la relación etanol/aceite. Despejando la conversión en la ecuación 2, se obtiene la siguiente expresión:

$$x_{us} = \frac{c_{23^\circ\text{C}} - a_{\omega} \cdot \omega_A - a_{\omega^2} \cdot \omega_A^2 - a_T \cdot (T - 23) - a_{\omega T} \cdot \omega_A \cdot (T - 23)}{a_{\omega x} \cdot \omega_A} \quad (3)$$

Los diferentes parámetros se estimaron aplicando el algoritmo de *Levenberg – Marquardt* para el ajuste de los datos experimentales (tomados desde el momento en el que el sistema es homogéneo). La función objetivo que se minimizó fue la siguiente:

$$F = \sum_{i=1, NR} \sum_{j=1, n} (x_{exp}(i, j) - (x_{us}(1, j)))^2 \quad (4)$$

Donde (x_{us}) es la conversión obtenida a partir de la velocidad de sonido utilizando la ecuación 3 y x_{exp} es la conversión experimental obtenida por SEC en cada punto de muestreo (j) para las distintas reacciones (i). NR es el número de reacciones que se consideraron en la estimación. El mínimo error se ha obtenido con los valores de los parámetros que se muestran en la Tabla 3. La estimación de parámetros se llevó a cabo con la información de reacciones llevadas a cabo a temperaturas entre 23 y 35 °C, con relaciones molares etanol/aceite entre 6:1 y 24:1, y con concentraciones de NaOH en el intervalo 0,05-0,2 %.

Tabla 3: Parámetros estimados de las ecuaciones 2 y 3.

Parámetro	Variable(s)	Unidades	Valor	Intervalo de confianza
a_{ω}	Relación etanol/aceite	m/s	-429,02	12,55
a_{ω^2}	Relación etanol/aceite	m/s	83,25	14,78
$a_{\omega x}$	Conversión y relación etanol/aceite	m/s	39,58	0,02
a_T	Temperatura	m/(s °C)	-3,5	0,09
$a_{\omega T}$	Temperatura y relación etanol/aceite	m/(s °C)	-0,0214	0,27
c_{us}	Velocidad del sonido base	m/s	1536,6	2,89

En la Tabla se incluyen los intervalos al 95 % de confianza, que en algunos casos no resultan completamente satisfactorios debido a la falta de sensibilidad paramétrica anteriormente comentada.

A continuación se comparan los resultados de conversión de aceite obtenidos por análisis mediante SEC y a través de la medida de la velocidad del sonido para reacciones de etanolisis de aceite de girasol desarrolladas bajo diferentes condiciones experimentales.

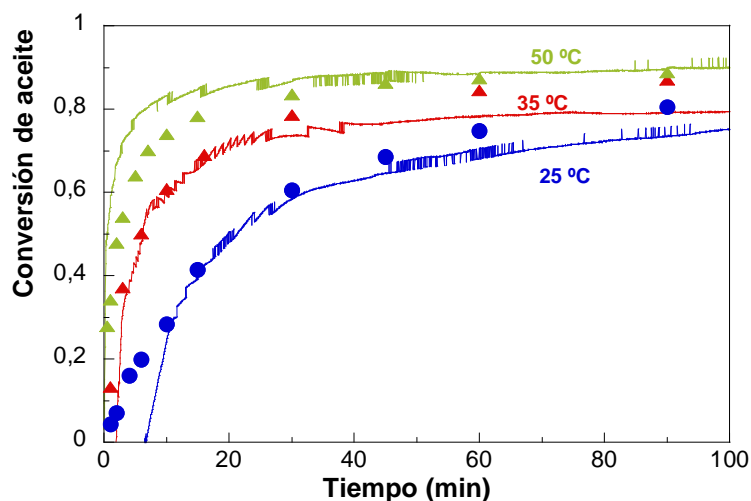


Figura 16. Reacciones de etanolisis desarrolladas con una relación molar etanol/aceite 12:1, con 0,05 % de NaOH y a las temperaturas indicadas. Las conversiones de aceite se han determinado mediante SEC (símbolos) y la medida de la velocidad del sonido (líneas).

En líneas generales, la medida de la velocidad del sonido permite recoger bien la influencia de la temperatura en la evolución de la reacción de etanolisis (Figura 16). No obstante, no se consigue ajustar bien de forma simultánea las diferentes regiones de conversión. A 25 y 35 °C se describen bien las conversiones intermedias de aceite pero no las conversiones elevadas, mientras que a 50 °C las conversiones elevadas son las que mejor ajusta el modelo. El ruido

que presentan los resultados obtenidos con la medida de c_{us} se debe a las oscilaciones de la temperatura de reacción que se encontraron dentro del intervalo 0,1-0,2 °C.

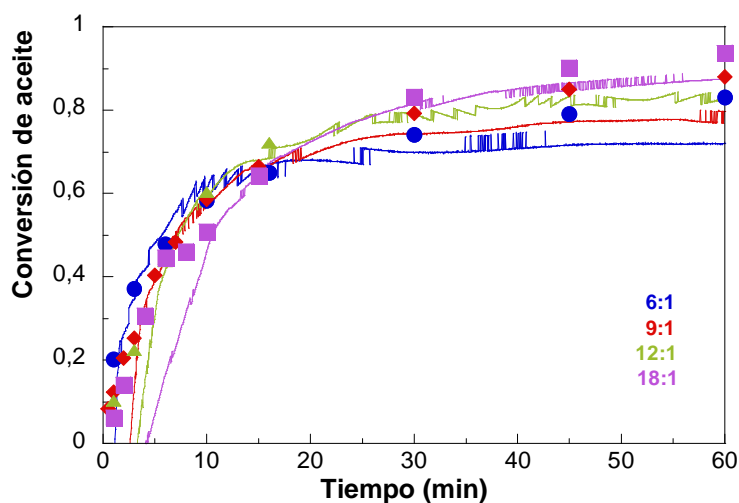


Figura 17. Reacciones de etanolisis desarrolladas a 23 °C, con 0,1 % de NaOH y las relaciones molares etanol/aceite indicadas. Las conversiones de aceite se han determinado mediante SEC (símbolos) y la medida de la velocidad del sonido (líneas).

En la Figura 17 se puede observar el comportamiento del método de monitorización cuando la variable de reacción que se modifica es la relación etanol/aceite. La región de conversiones bajas-intermedias queda razonablemente bien descrita si las relaciones molares etanol/aceite no son muy elevadas (6:1 y 9:1). En el resto de casos el ajuste no es satisfactorio lo que se puede atribuir a los mayores errores resultantes en las condiciones en las que la variación de la velocidad del sonido en el medio de reacción es particularmente pequeña.

En la Figura 18 se muestran los resultados obtenidos al variar la concentración de catalizador para dos valores diferentes de la relación molar etanol/aceite. De nuevo comprobamos cómo la velocidad del sonido permite realizar el seguimiento de las reacciones pero con una precisión que no es consistentemente buena a lo largo de todo el proceso. La descripción es mejor en regiones de conversiones intermedias mientras que las principales discrepancias se

centran en las regiones de conversiones muy bajas o muy elevadas. La influencia de la transición de un medio heterogéneo a otro homogéneo en los instantes iniciales de la reacción y la baja sensibilidad de la velocidad del sonido a los cambios de composición durante la etanolisis podrían explicar el peor funcionamiento de esta técnica en comparación con la metanolisis.

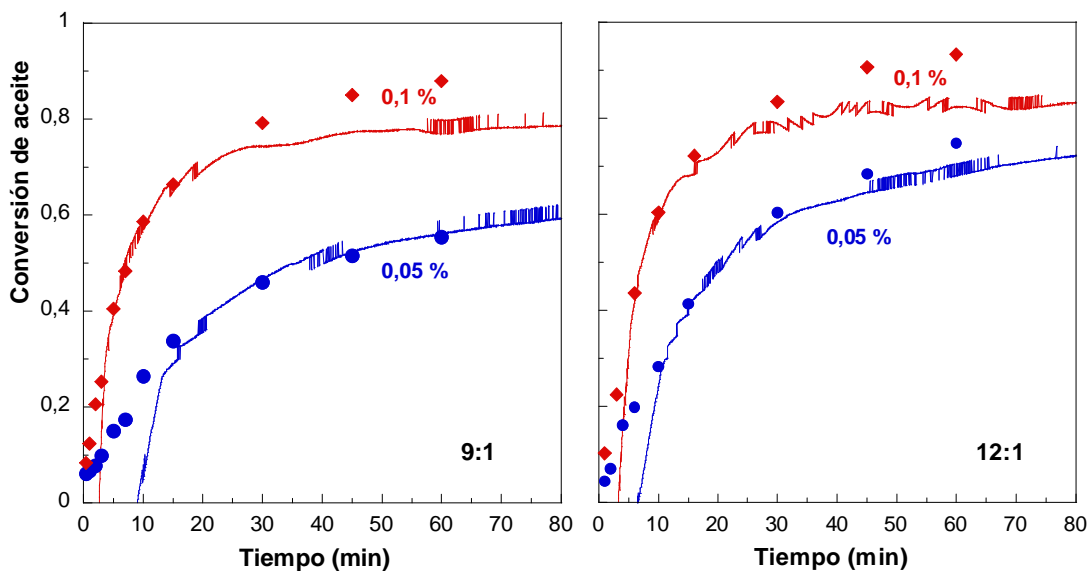


Figura 18. Reacciones de etanolisis desarrolladas a 23 °C, con 0,05 % y 0,1 % de NaOH y relaciones molares etanol/aceite de 9:1 y 12:1. Las conversiones de aceite se han determinado mediante SEC (símbolos) y la medida de la velocidad del sonido (líneas).

1.4 CONCLUSIONES

En este capítulo se han abordado diferentes aspectos de las reacciones de transesterificación de triglicéridos para la obtención de biodiésel. Se han descrito las instalaciones y procedimientos experimentales empleados cuando el catalizador utilizado ha sido del tipo alcalino homogéneo. A continuación se ha pasado a realizar un estudio comparativo de la influencia de las principales variables de operación sobre las reacciones de metanolisis y etanolisis de aceite de girasol catalizadas por NaOH. Finalmente, se estudiado la posibilidad de emplear la medida de la variación de la velocidad de propagación del sonido en el medio de reacción como técnica de monitorización de la reacción de etanolisis.

Las reacciones de metanolisis y etanolisis están estrechamente relacionadas desde el punto de vista químico. En principio cabe esperar un comportamiento muy similar para ambos procesos y, de hecho, en la literatura son escasos los estudios comparativos sistemáticos. También es cierto que existe un número significativo de publicaciones en las que se hace referencia con diferente grado de profundización a determinadas diferencias relevantes entre las dos reacciones. Nuestros resultados, obtenidos empleando aceite de girasol refinado como fuente de triglicéridos, han puesto de manifiesto los siguientes hechos:

- Mientras que la metanolisis progresa por completo en un medio heterogéneo bifásico, la etanolisis pasa a ser un medio homogéneo una vez transcurridos unos pocos minutos de reacción. Además, una vez concluida la reacción, al cesar la agitación, la metanolisis da lugar rápidamente a dos fases (lipídica y alcohólica) que se separan con facilidad mientras que esto no sucede en la etanolisis, que requiere la eliminación del alcohol que no ha reaccionado para que se produzca la separación de las fases.
- El diferente comportamiento de fases (heterogéneo/homogéneo) permite explicar la mayor velocidad de la etanolisis en comparación con la metanolisis y la diferente

respuesta de ambos sistemas a variables de operación como la relación molar inicial alcohol/aceite y la concentración de catalizador.

- El origen de este comportamiento parece estar en la mayor intersolubilidad de los componentes de los medios de reacción en el caso de la etanolisis, favorecido por el efecto cosolvente del etanol y los ésteres etílicos de ácidos grasos y la mayor presencia de productos intermedios con fuerte actividad superficial, como los monoglicéridos.
- Las diferencias de comportamiento cinético entre la metanolisis y etanolisis se traducen en una muy superior presencia de diglicéridos y, especialmente monoglicéridos, durante la etanolisis en comparación con la metanolisis, incluso a grados de conversión de aceite próximos al 100 %.
- Se ha detectado la formación de jabones durante la etanolisis catalizada por NaOH en cantidades compatibles con un nivel de consumo de catalizador tan alto como para que la reacción se detenga si la concentración de catalizador inicial no es lo suficientemente elevada, dando lugar a conversiones finales de aceite alejadas del 100 %.
- Una vez separadas las fases mediante la evaporación del etanol, se ha encontrado que tanto el catalizador activo como los jabones se concentran en la fase glicerol.

En la actualidad existe gran interés en la etanolisis como ruta para la síntesis de biodiésel, lo que se justifica en un carácter más sostenible del combustible por la posibilidad de emplear bioetanol como reactivo. Sin embargo, además de los costes energéticos asociados a la obtención de etanol absoluto a partir del bioetanol, hay que añadir como complicaciones frente a la metanolisis las siguientes: elevada presencia de compuestos intermedios en el producto final, elevado contenido en jabones en el glicerol, dificultades para separar el agua de lavado del etanol que no ha reaccionado para su recirculación. Sería interesante comprobar

si el empleo de catalizadores heterogéneos en lugar de los homogéneos convencionales ayuda a paliar estos problemas.

Existe una demanda por parte del sector industrial de métodos que permitan la monitorización de las reacciones de síntesis de biodiésel. Nuestro grupo ha puesto a punto con éxito un método de seguimiento de la reacción de metanolisis basado en la medida en tiempo real de la velocidad del sonido mediante una sonda comercial sumergida en el medio de reacción. En este trabajo, se ha adaptado el método a la reacción de etanolisis. Si bien es posible realizar un seguimiento del proceso con esta técnica, se han encontrado dificultades que se originan en la comparativamente baja sensibilidad de la velocidad del sonido a los cambios de composición en el medio de reacción que constituye la etanolisis. Así, los errores asociados a esta baja sensibilidad junto al mayor peso de la influencia de las fluctuaciones de temperatura en la medida hacen que, a diferencia de la metanolisis, la medida de la velocidad del sonido no de resultados satisfactorios en la reacción de etanolisis.

1.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Arzamendi, E. Arguiñarena, I. Campo, L.M. Gandía, Monitoring of biodiesel production: Simultaneous analysis of the transesterification products using size-exclusion chromatography, *Chemical Engineering Journal* 122 (2006) 31-40.
- [2] O.S. Stamenković, A.V. Veličković, V.B. Veljković, The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives, *Fuel* 90 (2011) 3141-3155.
- [3] C. Brunschwig, W. Moussavou, J. Blin, Use of bioethanol for biodiesel production, *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012) 283-301.
- [4] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 7th resolution from the ANP on 19/3/2008, <http://www.anp.gov.br>.
- [5] Hart Energy Consulting, Development of Biodiesel Standards for the APEC Region, AsiaPacific Economic Cooperation Expert Group on New and Renewable Energy Technologies Houston, 2007.
- [6] V.C. Eze, A.N. Phan, A.P. Harvey, A more robust model of the biodiesel reaction, allowing identification of process conditions for significantly enhanced rate and water tolerance, *Bioresource Technology* 156 (2014) 222-231.
- [7] B. Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts, Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable-Oils, *Journal of the American Oil Chemists Society* 61 (1984) 1638-1643.
- [8] S.M.P. Meneghetti, M.R. Meneghetti, C.R. Wolf, E.C. Silva, G.E.S. Lima, L.D. Silva, T.M. Serra, F. Cauduro, L.G. de Oliveira, Biodiesel from castor oil: A comparison of ethanolysis versus methanolysis, *Energy & Fuels* 20 (2006) 2262-2265.
- [9] M. Garcia, A. Gonzalo, J.L. Sanchez, J. Arauzo, C. Simoes, Methanolysis and ethanolysis of animal fats: a comparative study of the influence of alcohols, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 17 (2011) 91-97.
- [10] W.Y. Zhou, S.K. Konar, D.G.B. Boocock, Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils, *Journal of the American Oil Chemists Society* 80 (2003) 367-371.
- [11] W.Y. Zhou, D.G.B. Boocock, Phase behavior of the base-catalyzed transesterification of soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists Society* 83 (2006) 1041-1045.

- [12] R. Guzzatto, D. Defferrari, Q.B. Reiznautt, Í.R. Cadore, D. Samios, Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils, *Fuel* 92 (2012) 197-203.
- [13] B. Likožar, J. Levec, Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition, *Applied Energy* 123 (2014) 108-120.
- [14] K.A. Borges, A.L. Squissato, D.Q. Santos, W.B. Neto, A.C.F. Batista, T.A. Silva, A.T. Vieira, M.F. de Oliveira, M.G. Hernández-Terrones, Homogeneous catalysis of soybean oil transesterification via methylic and ethylic routes: Multivariate comparison, *Energy* 67 (2014) 569-574.
- [15] S. Zabala, G. Arzamendi, I. Reyero, L.M. Gandía, Monitoring of the methanolysis reaction for biodiesel production by off-line and on-line refractive index and speed of sound measurements, *Fuel* 121 (2014) 157-164.
- [16] M. Tubino, J.G.R. Junior, G.F. Bauerfeldt, Biodiesel synthesis with alkaline catalysts: A new refractometric monitoring and kinetic study, *Fuel* 125 (2014) 164-172.
- [17] A.V. Marjanovic, O.S. Stamenkovic, Z.B. Todorovic, M.L. Lazic, V.B. Veljkovic, Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis, *Fuel* 89 (2010) 665-671.
- [18] S. Shahla, G.C. Ngoh, R. Yusoff, The evaluation of various kinetic models for base-catalyzed ethanolysis of palm oil, *Bioresource Technology* 104 (2012) 1-5.
- [19] X.J. Liu, X.L. Piao, Y.J. Wang, S.L. Zhu, Liquid-liquid equilibrium for systems of (fatty acid ethyl esters plus ethanol plus soybean oil and fatty acid ethyl esters plus ethanol plus glycerol), *Journal of Chemical and Engineering Data* 53 (2008) 359-362.
- [20] G.F. Silva, F.L. Camargo, A.L.O. Ferreira, Application of response surface methodology for optimization of biodiesel production by transesterification of soybean oil with ethanol, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 407-413.
- [21] G. Mendow, N.S. Veizaga, B.S. Sanchez, C.A. Querini, Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol by washing with neutral water and water saturated with carbon dioxide, *Bioresource Technology* 118 (2012) 598-602.
- [22] R. Richard, B. Dubreuil, S. Thiebaud-Roux, L. Prat, On-line monitoring of the transesterification reaction carried out in microreactors using near infrared spectroscopy, *Fuel* 104 (2013) 318-325.
- [23] M. Černoč, M. Hájek, F. Skopal, Ethanolysis of rapeseed oil – Distribution of ethyl esters, glycerides and glycerol between ester and glycerol phases, *Bioresource Technology* 101 (2010) 2071-2075.

- [24] T. Issariyakul, A.K. Dalai, Biodiesel Production from Greenseed Canola Oil, *Energy & Fuels* 24 (2010) 4652-4658.
- [25] A.K. Domingos, E.B. Saad, H.M. Wilhelm, L.P. Ramos, Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativus* (L. Var.) crude oil applying the response surface methodology, *Bioresource Technology* 99 (2008) 1837-1845.
- [26] J.M. Encinar, J.F. González, A. Rodríguez-Reinares, Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 513-522.
- [27] B. Freedman, R.O. Butterfield, E.H. Pryde, Transesterification Kinetics of Soybean Oil, *Journal of the American Oil Chemists Society* 63 (1986) 1375-1380.
- [28] J.M. Encinar, J.F. Gonzalez, J.J. Rodriguez, A. Tejedor, Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol, *Energy & Fuels* 16 (2002) 443-450.
- [29] K.T. Kucek, M.A.F. Cesar-Oliveira, H.M. Wilhelm, L.P. Ramos, Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides, *Journal of the American Oil Chemists Society* 84 (2007) 385-392.
- [30] A. Bouaid, M. Martinez, J. Aracil, A comparative study of the production of ethyl esters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design, *Chemical Engineering Journal* 134 (2007) 93-99.
- [31] N.D. da Silva, C.B. Batistella, R. Maciel, M.R.W. Maciel, Biodiesel Production from Castor Oil: Optimization of Alkaline Ethanolysis, *Energy & Fuels* 23 (2009) 5636-5642.
- [32] P. Valle, T.F. Rezende, R.A. Souza, I.C.P. Fortes, V.M.D. Pasa, Combination of Fractional Factorial and Doehlert Experimental Designs in Biodiesel Production: Ethanolysis of *Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* Stokes Oil Catalyzed by Sodium Ethoxide, *Energy & Fuels* 23 (2009) 5219-5227.
- [33] K.S.B. Cavalcante, M.N.C. Penha, K.K.M. Mendonca, H.C. Louzeiro, A.C.S. Vasconcelos, A.P. Maciel, A.G. de Souza, F.C. Silva, Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD), *Fuel* 89 (2010) 1172-1176.
- [34] M. Černoč, M. Hajek, F. Skopal, Study of effects of some reaction conditions on ethanolysis of rapeseed oil with dispergation, *Bioresource Technology* 101 (2010) 1213-1219.
- [35] G. Mendow, N.S. Veizaga, C.A. Querini, Ethyl ester production by homogeneous alkaline transesterification: Influence of the catalyst, *Bioresource Technology* 102 (2011) 6385-6391.

- [36] O.S. Stamenkovic, K. Rajkovic, A.V. Velickovic, P.S. Milic, V.B. Veljkovic, Optimization of base-catalyzed ethanolysis of sunflower oil by regression and artificial neural network models, *Fuel Processing Technology* 114 (2013) 101-108.
- [37] A.V. Veličković, O.S. Stamenković, Z.B. Todorović, V.B. Veljković, Application of the full factorial design to optimization of base-catalyzed sunflower oil ethanolysis, *Fuel* 104 (2013) 433-442.
- [38] Q. Li, J.Y. Xu, W. Du, Y. Li, D.H. Liu, Ethanol as the acyl acceptor for biodiesel production, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 25 (2013) 742-748.
- [39] M.P. Dorado, E. Ballesteros, M. Mittelbach, F.J. Lopez, Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil, *Energy & Fuels* 18 (2004) 1457-1462.
- [40] J.A. Colucci, E.E. Borrero, F. Alape, Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing, *Journal of the American Oil Chemists Society* 82 (2005) 525-530.
- [41] W.Y. Zhou, D.G.B. Boocock, Phase distributions of alcohol, glycerol, and catalyst in the transesterification of soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists Society* 83 (2006) 1047-1052.
- [42] G. Arzamendi, I. Campo, E. Arguiñarena, M. Sanchez, M. Montes, L.M. Gandia, Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH, *Chemical Engineering Journal* 134 (2007) 123-130.
- [43] A.E. Andreatta, Liquid-Liquid Equilibria in Ternary Mixtures of Methyl Oleate plus Ethanol plus Glycerol at Atmospheric Pressure, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 9642-9651.
- [44] T. Tsuji, M. Kubo, N. Shibasaki-Kitakawa, T. Yonemoto, Is Excess Methanol Addition Required To Drive Transesterification of Triglyceride toward Complete Conversion?, *Energy & Fuels* 23 (2009) 6163-6167.
- [45] G. Vicente, A. Coteron, M. Martinez, J. Aracil, Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production, *Industrial Crops and Products* 8 (1998) 29-35.
- [46] D.M. Yancy-Caballero, R. Guirardello, Thermodynamic simulation of transesterification reaction by Gibbs energy minimization, *Fluid Phase Equilibria* 341 (2013) 12-22.
- [47] R. Richard, S. Thiebaud-Roux, L. Prat, Modelling the kinetics of transesterification reaction of sunflower oil with ethanol in microreactors, *Chemical Engineering Science* 87 (2013) 258-269.

- [48] E.F. Caldin, G. Long, The equilibrium between ethoxide and hydroxide ions in ethanol and in ethanol water mixtures, *Journal of the Chemical Society* (1954) 3737-3742.
- [49] R.L. Glass, Alcoholysis, saponification and preparation of fatty-acid methyl-esters, *Lipids* 6 (1971) 919.
- [50] E. Santacesaria, G.M. Vicente, M. Di Serio, R. Tesser, Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges, *Catalysis Today* 195 (2012) 2-13.
- [51] Soap in Oil Titrimetric Method AOCS Official Method Cc 17-95 American Oil Chemists' Society 2009.
- [52] NORMA MEXICANA NMX-F-492-SCFI-2009, Alimentos - Aceites y grasas vegetales - Determinación de contenido de jabón. Método de prueba.
- [53] I.J. Stojković, O.S. Stamenković, D.S. Povrenović, V.B. Veljković, Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014) 1-15.
- [54] D.J. McClements, Advances in the application of ultrasound in food analysis and processing, *Trends in Food Science & Technology* 6 (1995) 293-299.
- [55] K. Ramachandran, T. Suganya, N. Nagendra Gandhi, S. Renganathan, Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 22 (2013) 410-418.
- [56] I. Choedkiatsakul, K. Ngaosuwan, G. Cravotto, S. Assabumrungrat, Biodiesel production from palm oil using combined mechanical stirred and ultrasonic reactor, *Ultrasonics Sonochemistry* 21 (2014) 1585-1591.
- [57] V.G. Gude, G.E. Grant, Biodiesel from waste cooking oils via direct sonication, *Applied Energy* 109 (2013) 135-144.
- [58] G.L. Maddikeri, A.B. Pandit, P.R. Gogate, Ultrasound assisted interesterification of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production, *Fuel Processing Technology* 116 (2013) 241-249.
- [59] D.J. McClements, Ultrasonic Characterization of Emulsions and Suspensions, *Advances in Colloid and Interface Science* 37 (1991) 33-72.
- [60] D.J. McClements, J.N. Coupland, Theory of droplet size distribution measurements in emulsions using ultrasonic spectroscopy, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 117 (1996) 161-170.
- [61] D.J. McClements, M.J.W. Povey, Ultrasonic Velocity as a Probe of Emulsions and Suspensions, *Advances in Colloid and Interface Science* 27 (1987) 285-316.

- [62] S. Ballaró, F. Mallamace, F. Wanderlingh, Sound velocity and absorption in microemulsion, *Physics Letters A* 77 (1980) 198-202.

CAPÍTULO 3

ESTUDIO CINÉTICO DE LA ETANOLISIS DE TRIGLICÉRIDOS

3. ESTUDIO CINÉTICO DE LA ETANOLISIS DE TRIGLICÉRIDOS

ÍNDICE

3.1 INTRODUCCIÓN	95
3.2 MODELO CINÉTICO DE LA ETANOLISIS DE TRIGLICÉRIDOS	100
3.3 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS	106
3.4 VALIDACIÓN DEL MODELO	110
3.5 CONCLUSIONES	119
3.6 BIBLIOGRAFÍA	122

3.1 INTRODUCCIÓN

Como para cualquier proceso que involucre una reacción química, el conocimiento de la cinética de la reacción de etanolisis de triglicéridos es esencial para llevar a cabo un adecuado diseño de los reactores, así como para el análisis, simulación y control del proceso de producción de biodiésel. A pesar de su importancia, y del gran número de estudios publicados sobre la síntesis de biodiésel, son escasas las investigaciones dedicadas a los aspectos cinéticos tanto de la reacción de metanolisis, como, y muy especialmente, la de etanolisis, tal y como afirman Stamenković et al. [1] en su trabajo de revisión.

Uno de los primeros trabajos sobre la cinética de la etanolisis de triglicéridos corresponde a Bikou *et al.* [2], que emplearon aceite procedente de semillas de algodón y KOH como catalizador. Los autores no hacen alusión a la naturaleza de fases del sistema, que consideran como un medio homogéneo. El modelo que proporciona los mejores ajustes incluye las tres etapas de la transesterificación como reacciones reversibles, siendo el hecho más destacado que las ecuaciones cinéticas son de tercer orden con respecto a la concentración de etanol. En este trabajo se pone en evidencia el efecto negativo de la presencia de agua en el medio de reacción. Bastante más recientemente, da Silva *et al.* [3] estudiaron la etanolisis de aceite de ricino (*castor-oil* en inglés) con etóxido sódico (NaOEt) como catalizador. En este trabajo se formuló un modelo cinético extremadamente sencillo a partir de unos valores fijos de las concentraciones iniciales de reactivos y de catalizador y considerando únicamente la variación de la temperatura (30, 50 y 70 °C). Los triglicéridos (TG), diglicéridos (DG) y monoglicéridos (MG) se agruparon sin distinción en una única especie cuya evolución se ajustó a una ecuación cinética irreversible de primer orden en medio homogéneo, siendo cero el orden de reacción con respecto al etanol. Los autores obtuvieron una buena descripción de la evolución de la concentración de la especie que agrupa los diferentes glicéridos y una energía de activación de 70,6 kJ/mol.

Marjanović *et al.* [4] han estudiado la cinética de la etanolisis de aceite de girasol catalizada con NaOH. Estos investigadores parecen ser los primeros en realizar consideraciones sobre la influencia de la naturaleza de fases del sistema sobre la cinética del proceso tomando como referencia estudios cinéticos previos de la reacción de metanolisis. Tal y como se ha explicado en el Capítulo 2 de esta memoria, la metanolisis transcurre en un medio heterogéneo constituido por una emulsión de la fase alcohólica dispersa en el seno de la fase lipídica, que actúa como fase continua. En términos cinéticos, esta naturaleza heterogénea del sistema se manifiesta en la presencia de un régimen inicial controlado por la velocidad de transferencia de materia, seguido de un régimen controlado por la cinética química en el que el sistema se comporta como pseudohomogéneo [5]. La presencia de estos dos regímenes permite explicar la forma sigmoidea que suelen adoptar las curvas cinéticas de metanolisis obtenidas al representar la conversión del aceite frente al tiempo de reacción. Se suele hablar también de un tercer régimen para valores muy altos de la conversión de aceite caracterizado por una muy baja velocidad de reacción debido al agotamiento de los glicéridos y el acercamiento al equilibrio. Por el contrario, para la etanolisis de aceite de girasol, Marjanović *et al.* [4] afirman que no se han observado limitaciones a la transferencia de materia y consideran el medio de reacción como pseudohomogéneo. Con esta premisa, formulan un modelo cinético para describir la evolución de la conversión y concentración de aceite y de la concentración de FAEs. Los autores excluyen del modelo las reacciones de saponificación y de neutralización de los ácidos grasos libres al considerarlas poco relevantes en sus condiciones de trabajo. Estas condiciones incluyen relaciones molares iniciales etanol/aceite de 6:1, 9:1 y 12:1, concentraciones de NaOH de 0,75, 1 y 1,25 % en peso y temperaturas de 25, 50 y 75 °C. La etanolisis de triglicéridos se considera irreversible y de pseudosegundo orden con respecto a la concentración de TG en los instantes iniciales de la reacción debido al exceso de etanol y la baja concentración de los productos de reacción. Cuando la reacción se acerca al equilibrio se pasa a adoptar una ecuación cinética para una reacción reversible de primer orden con respecto a cada especie en la que intervienen las concentraciones de TG y etanol para la reacción directa y de FAEs y glicerol para la reversa. Los autores encuentran un buen ajuste

del modelo a los resultados experimentales. Las constantes cinéticas aumentan con la concentración de catalizador porque la concentración de éste no se incluye explícitamente en las ecuaciones cinéticas. Por lo que respecta a las energías de activación, se obtienen valores en el intervalo 35-44 kJ/mol. Richard *et al.* [6] han estudiado la etanolisis de aceite de girasol catalizada por NaOEt y han comparado el modelo cinético de Marjanović *et al.* [4] con otro en el que la reacción se considera de irreversible de pseudoprimer orden con respecto a la concentración de TG. Se observó un mejor ajuste del modelo de pseudosegundo orden para reacciones llevadas a cabo con una relación molar inicial etanol/aceite de 6:1, concentración de NaOEt de 1 % en peso y temperaturas de 30, 40, 50 y 60 °C, resultando una energía de activación de 51 kJ/mol. Este tipo de modelos simplificados siguen siendo considerados en trabajos posteriores por su sencillez y buena descripción del sistema para una composición inicial dada. Así, Shahla *et al.* [7] encuentran un buen ajuste con un modelo de ecuación cinética irreversible de segundo orden para la etanolisis de aceite de palma catalizada por NaOEt (1 % en peso), con una relación molar inicial etanol/aceite de 12:1 y temperaturas de 25, 35, 45 y 55 °C. En la ecuación cinética intervienen las concentraciones de TG y etanol resultando una energía de activación de 42,4 kJ/mol.

Un paso importante en el desarrollo de modelos cinéticos de la reacción de etanolisis de triglicéridos lo constituye un nuevo trabajo de Richard *et al.* [8] en el que se vuelve a estudiar la etanolisis de aceite de girasol, pero en esta ocasión, empleando un microrreactor integrado por un tubo capilar de 1/16 de pulgada de diámetro nominal (508 µm de diámetro interno). Como elemento de mezcla de los reactivos se empleó una unión tipo T. A diferencia de su primer estudio cinético, en este caso los autores consideraron varias relaciones molares iniciales etanol/aceite (6:1; 9:1; 16,2:1; 22,7 y 45,4:1), permaneciendo fijas la temperatura (65 °C) y la concentración de catalizador (1 % de NaOEt en peso). Se observó que en el microrreactor el medio era bifásico, formándose un flujo anular en el que la fase lipídica constituía el fluido central y la fase alcohólica el fluido externo. El modelo cinético propuesto es considerablemente más elaborado que los descritos anteriormente. La velocidad de las tres

etapas de la transesterificación se formula conforme a reacciones elementales reversibles; la concentración de catalizador interviene explícitamente en las ecuaciones de velocidad con orden de reacción 1; se asume que la reacción tiene lugar en la fase alcohólica, que es la que contiene el catalizador; los balances de TG, DG y MG incluyen términos de transferencia de estas especies a la fase alcohólica. Sin embargo, no se tienen en cuenta ni reacciones de neutralización de FFAs ni de saponificación de glicéridos o FAEEs. El proceso de estimación de permitió obtener un conjunto único de parámetros con el que se describía satisfactoriamente la concentración de las diferentes especies para las relaciones molares iniciales etanol/aceite. Cabe destacar a este respecto que el modelo tiene en cuenta la influencia de la relación alcohol/aceite en el área de la superficie de contacto entre fases por unidad de volumen de reactor. Esta área aumenta con el exceso de alcohol. Resulta interesante el hecho de que cuando el microrreactor se sustituye por otro de mayor diámetro (1/8 de pulgada nominal; 2,36 mm de diámetro interno), el flujo es sólo bifásico en el tramo inicial, pasando luego a ser homogéneo. El comportamiento del modelo empeoró en estas condiciones.

Schwarz *et al.* [9] también han empleado microrreactores para investigar la reacción de etanolisis, en este caso de aceite de soja catalizada por KOH. Se emplearon tres diseños diferentes de uniones entre tubos como mezcladores estáticos de los reactivos. La zona de reacción estaba formada por diferentes longitudes de tubos con diámetros internos de 1 y 1,8 mm. Se encontró que el rendimiento de biodiésel aumentaba con la eficacia del mezclador, la cual a su vez dependía del diseño de este componente y de los caudales. Un mezclador simple formado por una unión en T resultó el menos eficaz, mientras que el grado de mezcla aumenta considerablemente al aumentar el caudal. Según los autores, estos resultados reflejan el importante papel que juegan las resistencias a la transferencia de materia en los instantes iniciales de la reacción. Además, para cada mezclador, y especialmente con el menos eficaz, el rendimiento a biodiésel aumentó significativamente al reducir el diámetro del tubo de la zona de reacción de 1,8 a 1 mm. Desde el punto de vista cinético, Schwarz *et al.* [9] adoptan el modelo desarrollado por Richard *et al.* [8], obteniendo resultados satisfactorios.

Como el catalizador es KOH en lugar de NaOEt asumen que el hidróxido se convierte cuantitativamente en el etóxido (KOEt) que pasa a ser el verdadero catalizador.

Finalmente, cabe mencionar el reciente trabajo de Likozar y Levec [10], quienes estudiaron la transesterificación de varios aceites vegetales, incluyendo el de girasol, empleando NaOH y KOH como catalizadores. También emplearon varios alcoholes: metanol, etanol, isopropanol, *n*-butanol y *tert*-butanol. Salvo en el caso del metanol, el sistema de reacción se comportó como un medio homogéneo con el resto de los alcoholes, lo que se tuvo en cuenta en la formulación de los modelos cinéticos. Así, mientras que para el metanol se incluyeron términos para tener en cuenta la velocidad de transferencia de materia entre fases, para el etanol y demás alcoholes, el modelo pasa a contener solo las ecuaciones de velocidad considerando las tres etapas de la transesterificación como reacciones elementales reversibles, al igual que en trabajos anteriormente mencionados [8,9]. En este trabajo se justifica la validez de considerar 1 el orden de reacción con respecto a la concentración de catalizador. Además, los modelos no se aplican solo a grupos de especies (TG, DG y MG) sino que se hace una distinción en función de su composición específica dada por el tipo de ácidos grasos que componen los glicéridos (oleico, linoleico, linolénico, palmítico, esteárico, etc.), obteniendo buenos resultados tanto para las especies agrupadas como individuales.

La revisión de la literatura nos permite afirmar que son escasos los estudios publicados sobre la etanolisis de triglicéridos. Entre los trabajos existentes se pueden distinguir dos grupos. El primero corresponde también a los primeros en orden cronológico, que plantean modelos simplificados en los que las reacciones se suelen considerar como irreversibles de segundo orden. Estos modelos consiguen una buena descripción global del proceso en lo que se refiere a la conversión del aceite y la producción de FAEEs. Sin embargo, su validez se restringe a una composición inicial dada del sistema y no permiten describir la evolución de la concentración de los productos intermedios. El segundo grupo está formado por los estudios más recientes, que plantean modelos que se distinguen por incluir balances de materia aplicados a todos los grupos de especies que participan en la reacción, además de al etanol y el glicerol,

considerando las reacciones elementales y reversibles e incluyendo la concentración de catalizador de forma explícita en las ecuaciones de velocidad. Estos modelos son, evidentemente, más complejos matemáticamente, pero son mucho más útiles al ser capaces de describir el comportamiento del sistema ante variaciones de las variables de operación fundamentales: relación molar etanol/aceite, concentración de catalizador y temperatura. Además, es posible seguir la evolución de las concentraciones todos los grupos de especies químicas y compuestos que participan en la reacción (TG, DG, MG, FAEs, etanol y glicerol). Un aspecto común muy importante de todos los modelos es la consideración del sistema como un medio homogéneo.

En esta tesis se ha estudiado la etanolisis de aceite de girasol con etanol y NaOH como catalizador en un intervalo de condiciones de reacción que incluye relaciones molares etanol/aceite iniciales entre 6:1 y 24:1, concentraciones de catalizador entre 0,05 % y 0,3 % y temperaturas entre 23 °C y 50 °C. Se ha formulado un modelo cinético para tratar de ajustar los datos experimentales que se describe en la siguiente sección de este capítulo. El modelo pertenece al segundo los grupos anteriormente mencionados. Además se han introducido dos novedades inspiradas en los trabajos más recientes publicados sobre la cinética de la metanolisis de triglicéridos que no han sido consideradas hasta este momento en las reacciones de etanolisis, lo que constituye una aportación novedosa del presente trabajo.

3.2 MODELO CINÉTICO DE LA ETANOLISIS DE TRIGLICÉRIDOS

Teniendo en cuenta la información disponible en la bibliografía tal y como se ha descrito en el apartado precedente, y nuestra propia experiencia sobre el comportamiento del sistema de reacción, que se ha expuesto en el Capítulo 2 de esta memoria, se ha formulado un modelo cinético que se sustenta en las siguientes premisas:

- El reactor empleado para la obtención de los datos cinéticos se ha considerado ideal de mezcla perfecta.
- El medio de reacción se considera homogéneo, por lo que las concentraciones de todas las especies químicas involucradas se refieren al volumen total (V).
- Las reacciones de transesterificación se asumen reversibles y elementales, siendo la velocidad de todas ellas directamente proporcional a la concentración de catalizador.
- La especie catalíticamente activa es el etóxido sódico (NaOEt) que resulta de la reacción del NaOH con el etanol. Esta reacción no se completa de forma cuantitativa dado su carácter reversible de modo que se atiende a la condición de equilibrio para establecer la concentración del catalizador (NaOEt).
- El catalizador se ve afectado por reacciones de neutralización de los FFAs que contiene el aceite, así como en reacciones de saponificación. Todas ellas dan lugar a la formación de jabones, lo que supone un consumo de NaOH .

Estos dos últimos puntos suponen novedades con respecto a los modelos cinéticos de la etanolisis planteados hasta el momento; no es así, sin embargo, si comparamos este modelo con los de la metanolisis de triglicéridos. En uno de los trabajos más recientes sobre la cinética de la metanolisis (de aceite de colza), Eze et al. [11] introducen por primera vez en el modelo el equilibrio entre los aniones hidróxido (OH^-) y metóxido, y muestran la importancia del mismo para una correcta descripción del sistema. A pesar de que es práctica común asumir que la reacción entre los hidróxidos y los alcoholes es muy rápida y cuantitativa [9], en realidad, los iones OH^- y alcóxido establecen un equilibrio en el que la presencia de agua, incluso en muy pequeñas cantidades, tiene un efecto importante. Caldin y Long [12] estudiaron el sistema OH^- /etóxido en presencia de diferentes cantidades de agua y determinaron las constantes de equilibrio a 25 °C indicando que no cabe esperar cambios significativos hasta alcanzar la temperatura del punto de ebullición del alcohol. A partir de los

datos de este estudio, Eze et al. [11] han calculado un valor de 0,73 para la constante de equilibrio de la reacción entre OH^- y etanol para formar agua y el anión etóxido, que es el valor que hemos adoptado en nuestro trabajo. Naturalmente, la presencia de agua tiene un efecto negativo sobre esta reacción, y la desplaza hacia el anión hidróxido. Aun así, el anión etóxido es mayoritario al disolver un hidróxido alcalino en etanol.

El otro aspecto que no se ha considerado hasta el momento en los modelos cinéticos de la etanolisis de triglicéridos consiste en la inclusión de reacciones que dan lugar al consumo del catalizador. Si bien las reacciones de alcoholisis son muy rápidas en comparación con las de saponificación [13], la realidad es que hemos observado que cuando la concentración inicial de catalizador es pequeña, la reacción puede llegar a detenerse. Además, se ha observado y determinado cuantitativamente la presencia de jabones (ver Capítulo 2). La formación de jabones durante la etanolisis de triglicéridos también ha sido observada por otros autores [14-17]. En consecuencia, en el modelo se han incluido las reacciones de saponificación de TG, DG, MG y FAEs con NaOH para dar lugar a la formación de jabones. Estas reacciones también han sido consideradas en estudios recientes de la cinética de la reacción de metanolisis [11]. Además, aunque la acidez del aceite de girasol empleado en nuestro estudio es muy baja también se ha tenido en cuenta la cantidad de catalizador que se invierte en la neutralización de los FFAs a la hora de determinar la concentración inicial de iones hidróxido.

Con todas estas consideraciones, el modelo cinético que se propone en el presente estudio para la etanolisis de aceite de girasol catalizada por NaOH incluye un esquema de reacción integrado, en primer lugar, por el conjunto de tres reacciones reversibles consecutivas de transesterificación que dan lugar a la formación de *DG* (R-1), *MG* (R-2) y glicerol (*GL*, R-3). En cada una de estas etapas se obtiene también como producto biodiésel (FAEs o *BD*). Este sistema forma un conjunto de reacciones serie-paralelo: en serie para los glicéridos (*TG*, *DG*, *MG*) y en paralelo para el etanol (*EtOH*) y el biodiésel.



Como se ha explicado, también se considera que la reacción entre el NaOH y el alcohol en el que ha sido disuelto para formar la especie etóxido (EtO^-) catalíticamente activa, es una reacción reversible (R-4) con constante de equilibrio $K_{eq} = 0,73$ [11,12].



Por último se encuentran las reacciones de saponificación, consideradas irreversibles, por las que el ion hidróxido reacciona con los TG (R-5), DG (R-6), MG (R-7) y el biodiésel (R-8) dando lugar a la formación de jabones ($R-COONa$).



Los balances de materia planteados para todos los compuestos presentes en el sistema teniendo en cuenta que se emplea un reactor discontinuo de mezcla perfecta vienen dados de forma genérica por la ecuación 1. La integración de estas ecuaciones permitirá conocer el número de moles de los diferentes componentes (N_i) a lo largo del tiempo, y con ello, la conversión de aceite (X_{TG}), rendimiento a biodiésel (Y_{BD}), diglicéridos (Y_{DG}), monoglicéridos (Y_{MG}) y glicerol (Y_{GL}) conforme a las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_j \nu_{ij} \cdot R_{ij} \cdot V \quad (1)$$

$$X_{aceite} = \frac{N_{TG0} - N_{TG}}{N_{TG0}} \quad (2)$$

$$Y_{BD} = \frac{N_{BD}}{3 \cdot N_{TG0}} \quad (3)$$

$$Y_i = \frac{N_i}{N_{TG0}} \quad i = DG, MG, GL \quad (4)$$

donde V representa el volumen del reactor; ν_{ij} el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción j , que se considera negativo cuando i es un reactivo y positivo si es un producto; R_{ij} es la velocidad de reacción del componente i por el proceso j .

Al considerar las reacciones de transesterificación reversibles y elementales, siendo además la velocidad de todas ellas directamente proporcional a la concentración de catalizador (EtO^-), se pueden escribir los balances de materia individuales como sigue:

$$\frac{dN_{TG}}{dt} = \{ -k_1 \cdot [TG] \cdot [EtOH] + k_{-1} \cdot [DG] \cdot [BD] \} [EtO^-] \cdot V - k_{sap,1} \cdot [TG] \cdot [OH^-] \cdot V \quad (5)$$

$$\frac{dN_{DG}}{dt} = \{ -k_2 \cdot [DG] \cdot [EtOH] + k_{-2} \cdot [MG] \cdot [BD] \} [EtO^-] \cdot V + \{ -k_{sap,2} \cdot [DG] + k_{sap,1} \cdot [TG] \} \cdot [OH^-] \cdot V \quad (6)$$

$$\frac{dN_{MG}}{dt} = \{ -k_3 \cdot [MG] \cdot [EtOH] + k_{-3} \cdot [GL] \cdot [BD] \} [EtO^-] \cdot V + \{ -k_{sap,3} \cdot [MG] + k_{sap,2} \cdot [DG] \} \cdot [OH^-] \cdot V \quad (7)$$

$$\frac{dN_{BD}}{dt} = \{ k_1 \cdot [TG] \cdot [EtOH] - k_{-1} \cdot [DG] \cdot [BD] + k_2 \cdot [DG] \cdot [EtOH] - k_{-2} \cdot [MG] \cdot [BD] + k_3 \cdot [MG] \cdot [EtOH] - k_{-3} \cdot [GL] \cdot [BD] \} [EtO^-] \cdot V - k_{sap,4} \cdot [BD] \cdot [OH^-] \cdot V \quad (8)$$

$$\frac{dN_{GL}}{dt} = \{ k_3 \cdot [MG] \cdot [EtOH] - k_{-3} \cdot [GL] \cdot [BD] \} \cdot [EtO^-] \cdot V + k_{sap,3} \cdot [MG] \cdot [OH^-] \cdot V \quad (9)$$

$$\frac{dN_{EtOH}}{dt} = \{ -k_1 \cdot [TG] \cdot [EtOH] + k_{-1} \cdot [DG] \cdot [BD] - k_2 \cdot [DG] \cdot [EtOH] + k_{-2} \cdot [MG] \cdot [BD] - k_3 \cdot [MG] \cdot [EtOH] + k_{-3} \cdot [GL] \cdot [BD] \} \cdot [EtO^-] \cdot V + k_{sap,4} \cdot [BD] \cdot [OH^-] \cdot V - k_x [EtOH] \cdot [OH^-] \cdot V + k_y [EtO^-] \cdot [H_2O] \cdot V \quad (10)$$

$$\frac{dN_{OH^-}}{dt} = -\{ k_{sap,1} \cdot [TG] + k_{sap,2} \cdot [DG] + k_{sap,3} \cdot [MG] + k_{sap,4} \cdot [BD] \} \cdot [OH^-] \cdot V - k_x \cdot [EtOH] [OH^-] \cdot V + k_y \cdot [EtO^-] [H_2O] \cdot V \quad (11)$$

$$\frac{dN_{EtO^-}}{dt} = k_x \cdot [EtOH] [OH^-] \cdot V - k_y \cdot [EtO^-] [H_2O] \cdot V \quad (12)$$

$$\frac{dN_{H_2O}}{dt} = k_x \cdot [EtOH][OH^-] \cdot V - k_y \cdot [EtO^-][H_2O] \cdot V \quad (13)$$

En estas ecuaciones intervienen las concentraciones molares de los distintos compuestos $[i]$, que se calculan sobre la base del volumen total del medio de reacción (V) que es el resultado de la suma de los volúmenes aportados por los diferentes componentes. Estas contribuciones se calculan a partir de los moles presentes de cada compuesto (N_i), su masa molecular (M_i) y su densidad (ρ_i) como sigue:

$$V = \sum_i V_i = \sum_i \frac{N_i \cdot M_i}{\rho_i} \quad (14)$$

$$[i] = \frac{N_i}{V} \quad (15)$$

3.3 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

Para integrar las ecuaciones correspondientes a los balances de materia (ecuaciones 5-13) se ha utilizado un editor-compilador de programas en FORTRAN (Compaq Visual Fortran V6.6) dotado de la librería comercial de subrutinas IMSL (IMSL Fortran 90 MP Library). La integración de las ecuaciones diferenciales ordinarias que describen los balances de materia se ha realizado mediante la subrutina DIVPRK que emplea el método Runge-Kutta-Verner de 5º y 6º órdenes con ajuste de paso variable.

Se ha llevado a cabo una estimación de parámetros de acuerdo a un método complejo de búsqueda directa de un conjunto de valores que presenten un mínimo de una función objetivo F . Para esta estimación también se ha editado un programa en FORTRAN que utiliza la subrutina de optimización DBCPOL (IMSL Fortran 90 MP Library). La función objetivo se define

para minimizar las diferencias entre los valores experimentales y los predichos por el modelo matemático de la siguiente manera:

$$F = \sum_{i=1, N_R} \sum_{j=1, N_i} (X_{TG, \text{mod}}(i, j) - X_{TG, \text{exp}}(i, j)) \cdot \omega_1 + (Y_{DG, \text{mod}}(i, j) - Y_{DG, \text{exp}}(i, j)) \cdot \omega_2 + (Y_{MG, \text{mod}}(i, j) - Y_{MG, \text{exp}}(i, j)) \cdot \omega_3 \quad (16)$$

En esta ecuación $i = 1, \dots, N_R$ son las reacciones (experimentos) empleados en la estimación y $j = 1, \dots, N_i$ el número de datos experimentales de que se dispone para cada reacción. Se han introducido factores de peso (ω_i) para ponderar la importancia de los diferentes términos en función de la confianza que se tiene de los datos experimentales. Debido a que la precisión que se tiene en la cuantificación de los productos intermedios es menor que en el caso de los TG por encontrarse, en general, en menor cantidad se han encontrado adecuados los siguientes valores: $\omega_1 = 10$, $\omega_2 = 1$, $\omega_3 = 1$.

La dependencia con la temperatura (T) de las constantes cinéticas ($k(T)$) se ha expresado por medio de la ecuación de Arrhenius tomando como temperatura de referencia 50 °C. Así, siendo k_{50} la constante cinética a 50 °C (323 K), E_a la energía de activación y R la constante universal de los gases, la expresión para las constantes cinéticas queda como sigue:

$$k(T) = k_{50} \cdot e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{323} \right)} \quad (17)$$

Con el fin de simplificar el proceso de estimación reduciendo el número de parámetros, las constantes cinéticas de las reacciones reversas (k_{-i}) en los procesos reversibles (R-1 a R-4) se han expresado en función de la constante cinética de la reacción directa (k_i) y la correspondiente constante de equilibrio ($K_{C,i}$), de modo que $k_{-i} = k_i / K_{C,i}$. Las constantes de equilibrio a la temperatura de referencia ($K_{C,50}$) y la variación de entalpía (ΔH), que se ha considerado independiente de la temperatura en el estrecho intervalo de valores empleado (23 °C-50 °C), se han determinado mediante el procedimiento de contribución de grupos [18]

al no haber encontrado valores en la bibliografía. De esta manera, los valores de las constantes de equilibrio a la temperatura T se han calculado con la siguiente ecuación:

$$K_C(T) = K_{C,50} \cdot e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{323} \right)} \quad (18)$$

En esta misma línea de simplificar el proceso de estimación reduciendo el número de parámetros ajustables, parece razonable que dada la similar naturaleza química de los tres tipos de enlace éster (ésteres de ácidos grasos), las constantes de saponificación $k_{sap,1}$, $k_{sap,2}$, $k_{sap,3}$ tengan valores muy similares por lo que se ha considerado que son iguales (k_{sap}). Por otro lado, si bien se ha mantenido la distinción entre k_{sap} y $k_{sap,4}$ por tratarse de la saponificación de ésteres de ácidos grasos y ésteres etílicos, respectivamente, se ha considerado que es más probable que las diferencias afecten al factor preexponencial (mayor probabilidad de colisión con un enlace éster en las moléculas de MG y DG) que a la energía de activación, por lo que ésta se ha tomado igual para todas las reacciones de saponificación.

Tabla 1. Valores de los parámetros del modelo cinético de la etanolisis de aceite de girasol.

	Constante de equilibrio $K_{C,50}$	Entalpía de reacción ($-\Delta H$) (kJ/mol)	Constante cinética a 50 °C ($L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$)	Energía de activación (kJ/mol)
R-1: $TG \leftrightarrow DG$	3,21	1,50	0,110	48,7
R-2: $DG \leftrightarrow MG$	3,18	1,89	0,171	49,3
R-3: $MG \leftrightarrow GL$	72,77	12,57	0,076	53,9

R-4: $OH^- \leftrightarrow EtO^-$	0,73		<i>3,1 ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)</i>	-
R-5: $TG \rightarrow$ jabón R-6: $DG \rightarrow$ jabón R-7: $MG \rightarrow$ jabón			<i>0,482 ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)</i>	57,9
R-8: $BD \rightarrow$ jabón			<i>0,062 ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)</i>	57,9

La Tabla 1 recoge los valores de las constantes de equilibrio y entalpías de reacción calculadas por contribución de grupos, y también, en cursiva, los valores de los parámetros estimados (las constantes cinéticas de las reacciones directas y las energías de activación). Los resultados más destacados son los siguientes:

- Desde el punto de vista termodinámico, las constantes de equilibrio indican que las reacciones de transesterificación están claramente favorecidas, lo que concuerda con los elevados valores de las conversiones de equilibrio que caracterizan estos procesos [19].
- Aunque en su conjunto las reacciones de transesterificación son levemente exotérmicas, el calor de reacción de reacción no es despreciable; de hecho puede emplearse para la monitorización de la reacción por microcalorimetría [20].
- Las constantes cinéticas de las reacciones de transesterificación indican que la tercera etapa, el paso de *MG* a glicerol y biodiésel es la más lenta. Este resultado concuerda con el análisis realizado en el Capítulo 2 sobre la evolución de los compuestos de reacción intermedios, al destacar la elevada concentración de monoglicéridos presente, incluso a altos niveles de conversión del aceite.
- Como cabía esperar, la reacción de formación del anión etóxido a partir de NaOH y etanol es muy rápida, mientras que las reacciones de saponificación son lentas. Resulta particularmente lenta la saponificación de los ésteres etílicos (R-8), lo que

sugiere que la formación de jabones procede fundamentalmente de la reacción de NaOH con los glicéridos.

- Las energías de activación aparentes de las tres etapas de la transesterificación son muy similares, encontrándose entre los 48,7 kJ/mol de R-1 y los 53,9 kJ/mol de R-3. Parece existir una leve tendencia a que la energía de activación aumente a medida que el número de cadenas de ácido graso de la molécula de glicérido disminuye. Estos valores de las energías de activación están en consonancia con los valores encontrados en los principales trabajos que aparecen en la literatura: 35-44 kJ/mol (Marjanović *et al.* [4]), 51 kJ/mol (Richard *et al.* [6]), 42,4 kJ/mol (Shahla *et al.* [7]).
- La energía de activación de las reacciones de saponificación es mayor que la de las reacciones de transesterificación. Esto implica que al aumentar la temperatura se ven más favorecidas las reacciones no deseadas que dan lugar al consumo del catalizador y la formación de jabones que las que conducen a la formación de biodiésel. Por tanto, la temperatura de la reacción, al igual que otras variables como la relación etanol/aceite, deben determinarse tras un proceso de optimización del rendimiento de la formación de ésteres etílicos del proceso.

3.4 VALIDACIÓN DEL MODELO

En este apartado se comparan los resultados experimentales obtenidos en reacciones en las que se han ido modificando las principales variables de operación frente a las predicciones del modelo cinético que se ha descrito en los apartados precedentes.

En la Figura 1 se presentan la evolución de la conversión de aceite de girasol con el tiempo de reacción y de los rendimientos a FAEEs y productos intermedios con la conversión para diferentes valores de la relación molar etanol/aceite inicial (6:1, 12:1 y 24:1). Las reacciones se desarrollaron a 50 °C y con una concentración inicial de NaOH de 0,1 % en peso referido a

aceite. Como se puede observar, el modelo cinético describe satisfactoriamente la evolución de la conversión del aceite, incluido el importante efecto de la relación molar etanol/aceite en el sentido de que si el exceso de alcohol no es suficientemente alto las conversiones finales se alejan del 100 % por el efecto competitivo de las reacciones de saponificación, que al consumir OH^- desplazan el equilibrio R-4 en el sentido de reducir la concentración de la especie catalíticamente activa (el etóxido). Este hecho conduce a la gradual ralentización de la reacción que muestran los resultados experimentales. También es relevante que el modelo describe adecuadamente la evolución de los rendimientos tanto al producto principal (biodiésel) como a los productos intermedios. La Figura 1 B incluye una línea recta diagonal que representa los puntos a los que corresponde una selectividad del 100 %.

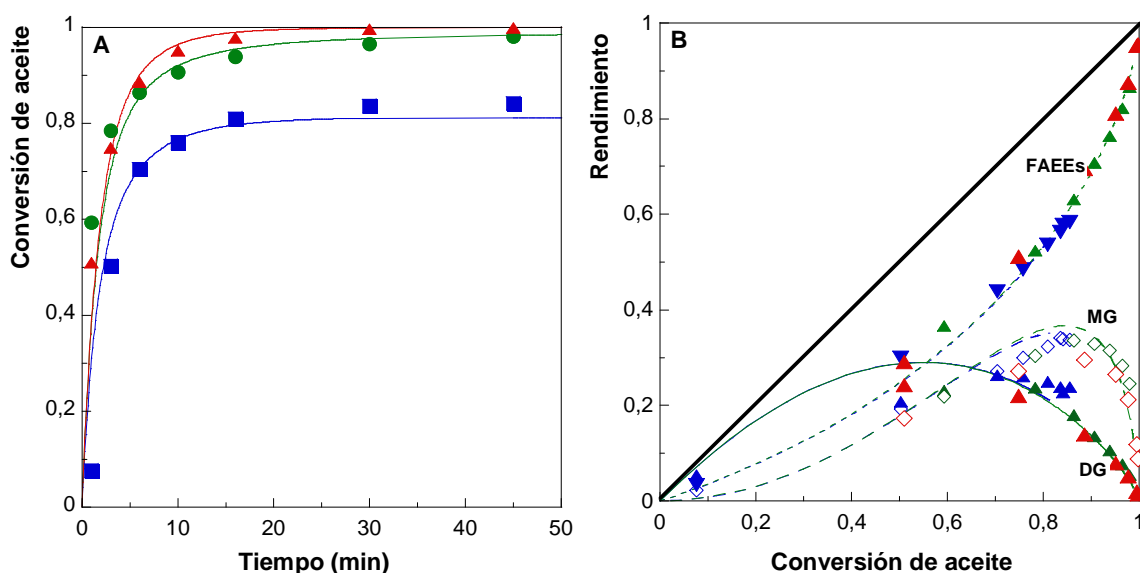


Figura 1. Efecto de la relación molar etanol/aceite inicial sobre la evolución de: A) la conversión de aceite y B) los rendimientos a biodiésel, diglicéridos y monoglicéridos. Condiciones de reacción: 50 °C, 0,1 % de NaOH. Leyenda para las relaciones molares etanol/aceite: azul, 6:1; verde, 12:1; rojo 24:1. Símbolos: datos experimentales; líneas: modelo cinético.

Como se puede observar, solo es posible alcanzar elevados rendimientos de biodiésel a altas conversiones de aceite (altos tiempos de reacción) debido a la acumulación de productos

intermedios que se produce por la lentitud de la última de las etapas de la transesterificación (reacción R-3).

En la Figura 2 se presenta la evolución de la conversión de aceite de girasol con el tiempo de reacción para diversas concentraciones iniciales de NaOH. Las reacciones se desarrollaron a 50 °C y con relaciones molares etanol/aceite iniciales de 6:1 y 12:1. Como se puede observar, el modelo desarrollado captura adecuadamente el efecto de la concentración inicial de catalizador. Cuando el exceso de alcohol es relativamente pequeño (relación 6:1), no es posible alcanzar conversiones próximas al 100 % ni siquiera con una concentración inicial de NaOH del 0,3 %. Si el exceso de alcohol se duplica hasta alcanzar una relación molar etanol/aceite inicial de 12:1, se alcanza una conversión de prácticamente el 100 % en unos 15 min con la misma concentración inicial de NaOH del 0,3 %. Este ejemplo ilustra la importancia que tiene el exceso de alcohol para preservar la especie catalíticamente activa, especialmente a bajas concentraciones de catalizador, como las empleadas en este trabajo.

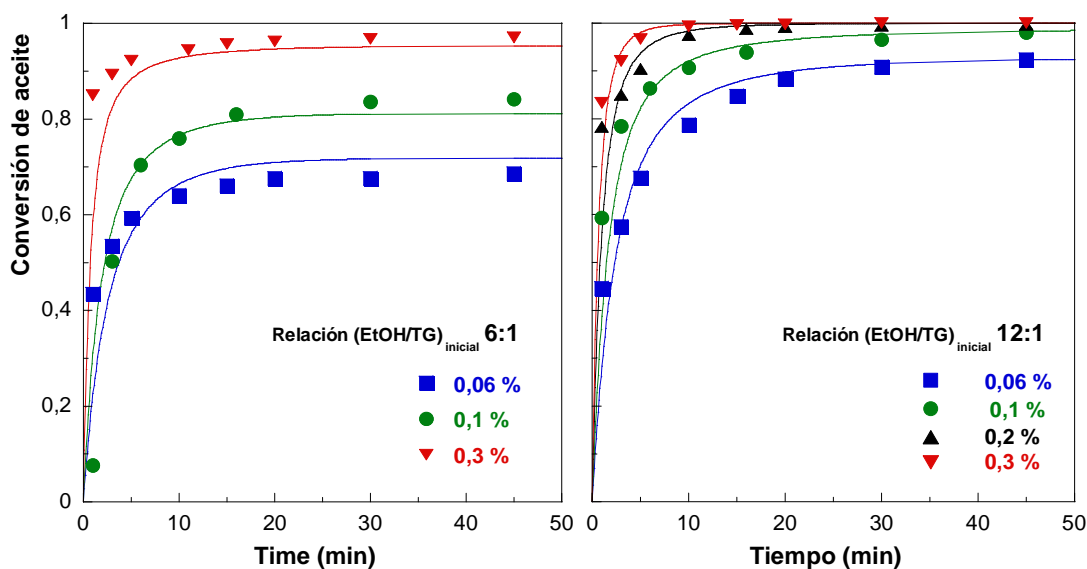


Figura 2. Efecto de la concentración inicial de NaOH (0,06-0,3 %) en la evolución de la conversión de aceite con el tiempo de reacción para en reacciones llevadas a cabo a 50 °C con las relaciones molares etanol/aceite indicadas (6:1 y 12:1). Símbolos: datos experimentales; líneas: modelo cinético.

Como se ha señalado en el Capítulo 2, en principio cabe esperar una influencia positiva de una mayor concentración de alcohol como contribución de un doble efecto de esta variable. Por un lado, como es obvio, la velocidad de las reacciones de transesterificación (R-1 a R-3) tiene que aumentar ya que la concentración de etanol interviene en la ecuación de velocidad de la reacción directa. Sin embargo, la concentración de etanol no interviene en las ecuaciones de velocidad de las reacciones de saponificación (R-5 a R-8). No obstante, al aumentar la cantidad de alcohol también se produce una mayor dilución y un descenso de la concentración del resto de especies, incluido el catalizador, por lo que no es fácil realizar una interpretación sólo en estos términos. El otro efecto, este sí claramente positivo, es por medio de la reacción R-4, ya que al aumentar la concentración de etanol, la concentración de etóxido debe aumentar también, y esta especie sólo interviene como catalizador de las reacciones de transesterificación. Simultáneamente, disminuirá la concentración de ion hidróxido, responsable de las reacciones de saponificación, por lo que la velocidad de estas reacciones no deseadas también disminuirá.

Para apoyar esta interpretación de los resultados, en la Figura 3 muestra la evolución con el tiempo de reacción de la relación entre la concentración del ion etóxido y la concentración inicial de NaOH ($\text{EtO}^-/(\text{NaOH})_0$) obtenida con el modelo cinético para las reacciones incluidas en la Figura 2 cuando la relación molar etanol/aceite inicial es 6:1. La relación $\text{EtO}^-/(\text{NaOH})_0$ es una medida de la especie catalíticamente activa presente en el medio de reacción.

Como se puede apreciar, la relación $\text{EtO}^-/(\text{NaOH})_0$ aumenta hasta alcanzar un máximo próximo al 95 % en los primeros instantes de la reacción para a continuación disminuir gradualmente hasta hacerse virtualmente cero. Esto explica que la reacción se detenga, ya que el catalizador se agota. La relación $\text{EtO}^-/(\text{NaOH})_0$ disminuye más rápidamente cuanto mayor es la carga inicial de catalizador, lo que se puede relacionar con que para una relación etanol/aceite dada, la concentración de EtO^- y agua también es mayor al aumentar la carga de NaOH.

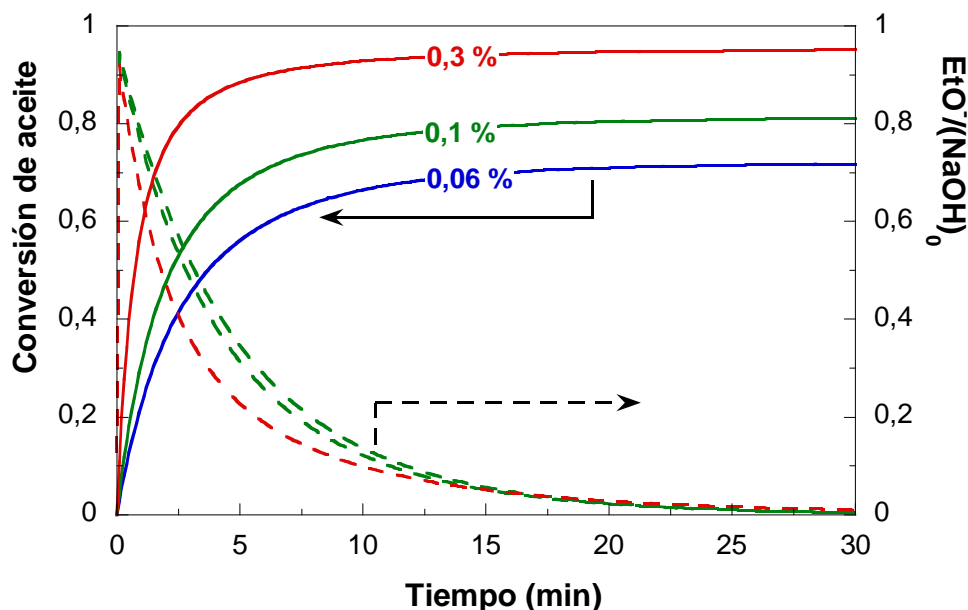


Figura 3. Evolución conforme al modelo cinético de la conversión de aceite (líneas continuas) y la relación de ion etóxido frente al NaOH cargado inicialmente (líneas discontinuas) para reacciones de etanolisis desarrolladas a 50 °C, con relación molar etanol/aceite inicial de 6:1 y las cargas iniciales de NaOH indicadas.

En la Figura 4 se puede observar la evolución de la relación $\text{EtO}^-/(\text{NaOH})_0$ cuando la relación molar etanol/aceite pasa a ser 12:1. En esta ocasión, la proporción final de especies catalíticamente activas ronda el 30 y 20 % cuando la carga inicial de NaOH es del 0,3 y 0,2 %, respectivamente, lo que justifica que se alcance la conversión prácticamente completa de aceite, y además, que se alcance más rápidamente cuanto mayor es la carga inicial.

Para la carga inicial más baja (0,06 %), las especies activas se agotan y no se alcanza la conversión completa. En el caso de la carga al 0,1 %, la proporción final de etóxido frente al total de NaOH es muy pequeña, inferior al 5 %, por lo que la velocidad de transesterificación resulta ser muy pequeña en el tramo final como corresponde a la aproximación asintótica al 100 % de conversión que se aprecia en la Figura 4.

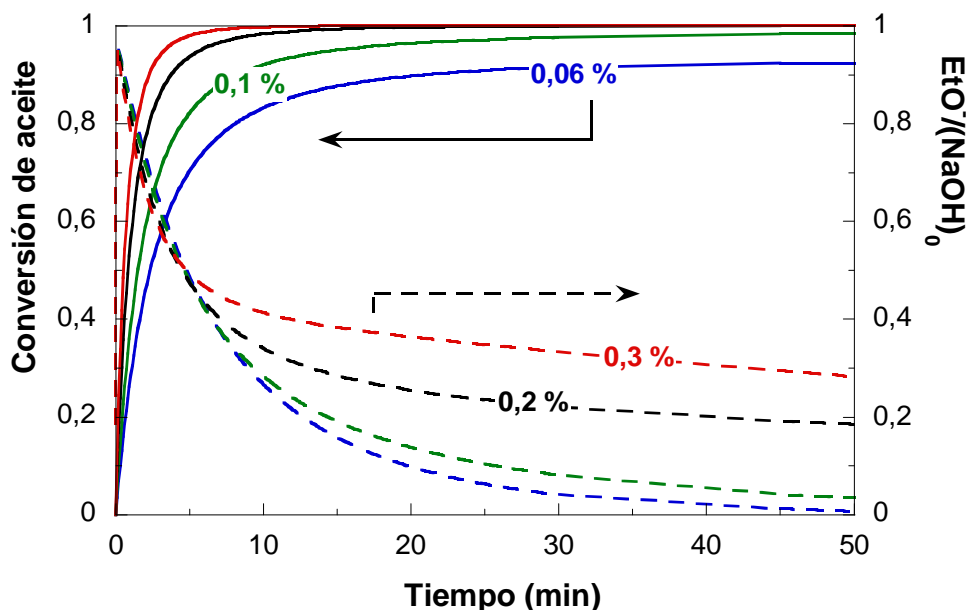


Figura 4. Evolución conforme al modelo cinético de la conversión de aceite (líneas continuas) y la relación de ion etóxido frente al NaOH cargado inicialmente (líneas discontinuas) para reacciones de etanolisis desarrolladas a 50 °C, con relación molar etanol/aceite inicial de 12:1 y las cargas iniciales de NaOH indicadas.

Para comprobar el rango de validez y robustez del modelo cinético se comprobó la calidad del ajuste para reacciones en las que se empleó como catalizador etóxido sódico comercial (Fluka Analytical, pureza ≥ 95 %, impurezas ~ 2 % de Na_2CO_3 y NaOH). En la Figura 5 se presentan la evolución de la conversión de aceite de girasol con el tiempo de reacción y de los rendimientos a los productos intermedios con la conversión para reacciones llevadas a cabo a 50 °C con una relación molar etanol/aceite inicial de 12:1. Como catalizador se empleó NaOEt en concentraciones de 0,05, 0,1 y 0,2 % en peso referido a la masa de aceite cargada en el reactor. Teniendo en cuenta los pesos moleculares, los contenidos de 0,1 y 0,2 % de NaOEt vienen a ser casi equivalentes a contenidos en NaOH de 0,06 y 0,1 % en peso, respectivamente, por lo que las reacciones con NaOH se han incluido también en la Figura 5 a efectos comparativos.

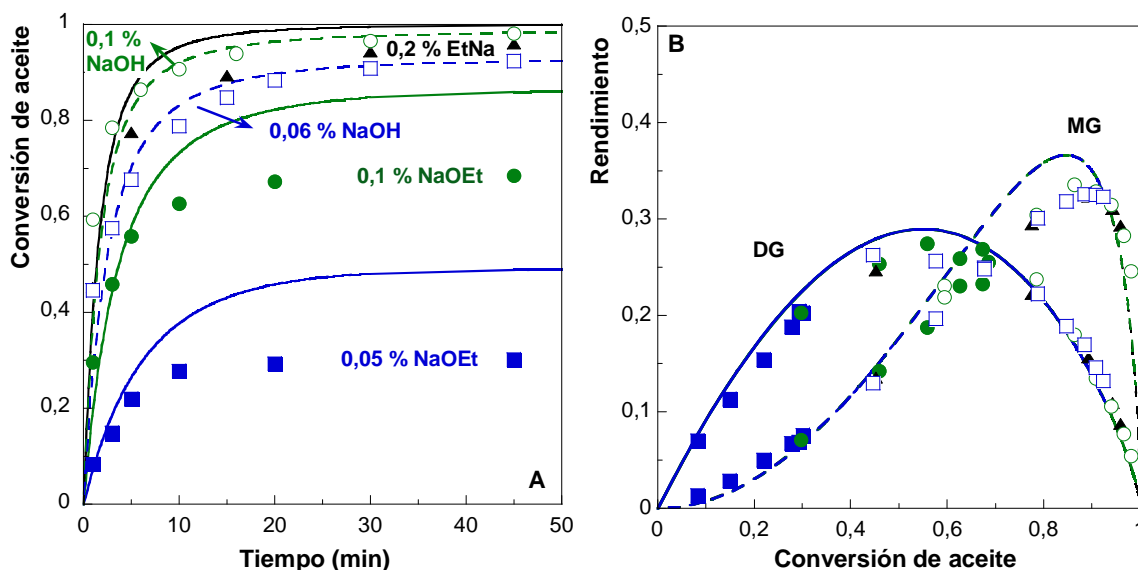


Figura 5. Efecto de la concentración y tipo de catalizador en la evolución de: A) la conversión de aceite y B) los rendimientos a diglicéridos y monoglicéridos. Condiciones de reacción: 50 °C, relación molar etanol/aceite inicial de 12:1 y las cargas iniciales de NaOEt y NaOH indicadas. Símbolos: datos experimentales; líneas: modelo cinético.

Si nos fijamos en las predicciones del modelo, efectivamente, la evolución de la conversión de aceite es bastante parecida para las reacciones llevadas a cabo con 0,1 % de NaOH y 0,2 % de NaOEt, por un lado, y por otro, para las reacciones llevadas a cabo con 0,06 % de NaOH y 0,1 % de NaOEt. Este resultado, y la buena descripción de los rendimientos de los productos intermedios (Figura 5 B) aportan confianza sobre el modelo cinético formulado. Como se puede observar, si la carga inicial de NaOEt no es lo bastante alta (0,05 y 0,1 %) la reacción termina deteniéndose por agotamiento de la especie catalíticamente activa. Esto es posible gracias a la reacción R-4 (equilibrio OH^-/EtO^-), ya que en presencia de agua, el etóxido reacciona para formar hidróxido que a su vez reacciona para formar jabones. No se ha podido determinar la concentración de agua en el medio de reacción, pero el etanol empleado, aunque se denomina absoluto (Ethanol absolute Emplura®, Merk), puede tener un contenido en agua según el fabricante menor que 0,2 %. De hecho, para llevar a cabo las simulaciones con el modelo, se ha considerado una concentración inicial de agua de 0,2 %.

Cabe señalar que las predicciones del modelo llevan a valores de la conversión sensiblemente superiores a los determinados experimentalmente en el caso de las reacciones catalizadas con NaOEt comercial. El desacuerdo se hace mayor cuanto menor es la carga inicial de NaOEt y surge una vez que han transcurrido unos 5 min de reacción. En efecto, en la Figura 5 A se ve claramente que durante los primeros minutos de la reacción el ajuste de los resultados experimentales por el modelo es bueno. Estos hechos apuntan hacia algún tipo de problema experimental como principal causa del desajuste. Por ejemplo, podría ser compatible con una carga real de NaOEt en el reactor inferior a la nominal. Esto podría ocurrir si el NaOEt estuviese contaminado con el CO_2 y vapor de agua atmosféricos. Tampoco se pueden descartar por completo problemas asociados al modelo cinético. Por ejemplo, el actual modelo no contempla procesos que pudieran dar lugar a la desactivación del ion etóxido. Sin embargo, dada la naturaleza del medio de reacción, la única posibilidad parece ser la neutralización de los ácidos grasos libres presentes en el aceite [11], cuyo contenido en el aceite de girasol empleado es muy bajo, como ya se ha comentado anteriormente.

Por último, para concluir esta sección, se considerará el efecto de la temperatura de reacción. En la Figura 6 se presenta la evolución de la conversión de aceite de girasol con el tiempo de reacción para reacciones llevadas a cabo con una relación molar etanol/aceite inicial de 12:1 y 0,05 % de NaOH como catalizador (Figura 6 A), relaciones molares etanol/aceite de 12:1, 24:1 y 0,1 % de NaOH como catalizador (Figura 6 B) y temperaturas de 23, 35 y 50 °C.

Se puede observar que el acuerdo entre los datos experimentales y el modelo es, en general, satisfactorio. Al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de transesterificación, pero también la de saponificación; de hecho, la energía de activación de esta última es superior (ver Tabla 1) por lo que se ve aún más favorecida la formación de jabones que desactiva el catalizador. Esto podría justificar que a medida que aumenta la temperatura también se detiene antes la reacción (Figura 6 A). Por otro lado, cuando el exceso de alcohol es elevado, existen pocas diferencias entre emplear una relación molar etanol/aceite 12:1 o 24:1 si también aumenta la concentración de catalizador (Figura 6 B).

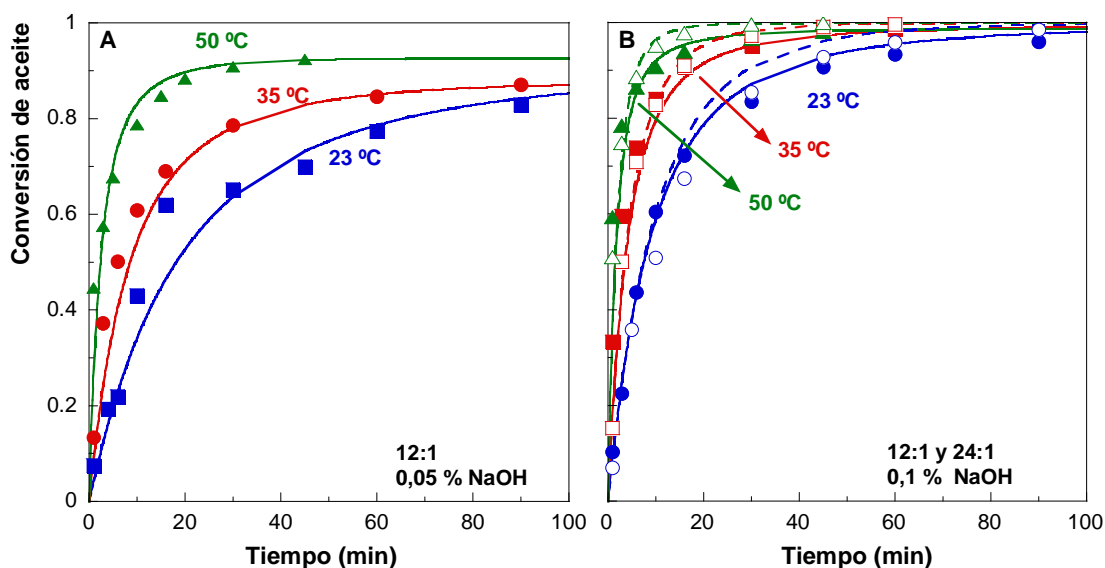


Figura 6. Evolución de la conversión de aceite con el tiempo de reacción. Condiciones de reacción: A) 0,05 % de NaOH y relación molar etanol aceite 12:1; B) 0,1 % de NaOH con relación molar etanol/aceite 12:1 (símbolos rellenos, líneas continua) y 24:1 (símbolos huecos, líneas discontinuas). Símbolos: datos experimentales; líneas: modelo cinético.

El modelo captura razonablemente bien el efecto de la relación etanol/aceite a 35 y 50 °C, mientras que a 23 °C parece que no se dispone de suficiente sensibilidad experimental. En la Figura 7 se comparan los resultados experimentales y las predicciones del modelo para la evolución de los rendimientos a los productos intermedios en varias de las reacciones incluidas en la Figura 6.

En general, el modelo describe bien la evolución del rendimiento a DG y MG, aunque se predicen valores máximos de los productos intermedios superiores a los medidos experimentalmente. Esto puede ser debido a que el número de datos disponible no está homogéneamente distribuido.

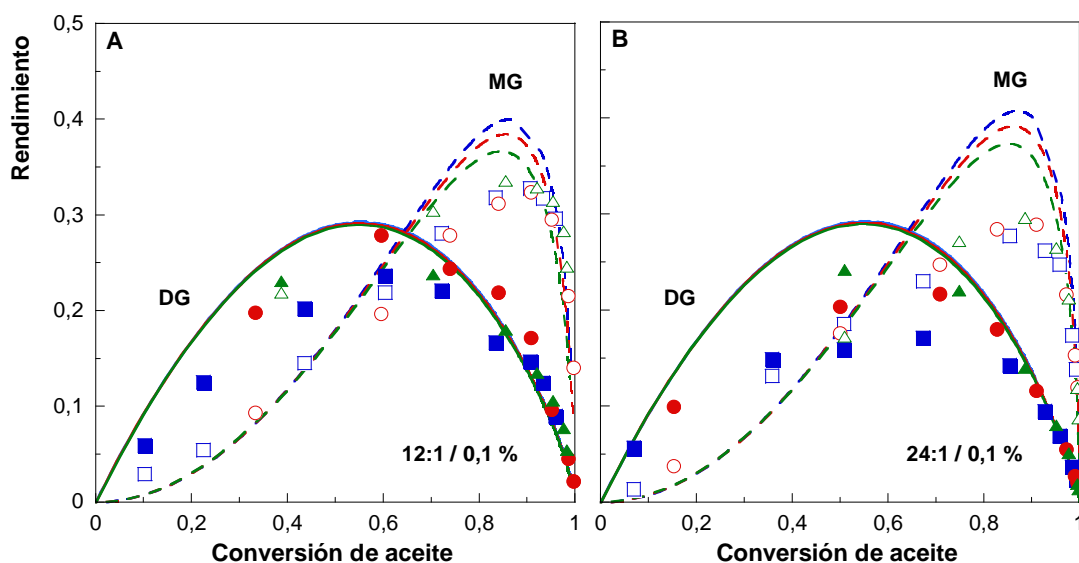


Figura 7. Evolución con la conversión de aceite del rendimiento a diglicéridos (DG) y monoglicéridos (MG) en con 0,1 % de NaOH, relación molar etanol/aceite 12:1 (A) y 24:1 (B) y temperatura de 23 °C (en azul), 35 °C (en rojo) y 50 °C (en verde). Símbolos: datos experimentales; líneas: modelo cinético.

En efecto, como la reacción es muy rápida, es difícil acumular datos experimentales a valores bajos de la conversión (cortos tiempos de reacción). También se aprecia cierta falta de sensibilidad experimental en esta serie de datos. El modelo predice una mayor influencia de la temperatura en el rendimiento a MG que en el de DG, que se justifica por el significativamente mayor calor de reacción de la etapa R-3 (Tabla 1). Los valores máximos de los productos intermedios disminuyen al aumentar la temperatura, lo que parece razonable atribuir al aumento global de la velocidad de reacción de transesterificación.

3.5 CONCLUSIONES

En este capítulo se ha tratado la cinética de la reacción de etanolisis de aceite de girasol catalizada por NaOH. En primer lugar se ha realizado una revisión de la literatura, que, junto a las evidencias experimentales disponibles que se presentaron en el Capítulo 2, ha permitido

sentar las bases de la formulación de un modelo cinético de la etanolisis de triglicéridos que es novedoso en algunos aspectos relevantes. Se ha descrito el proceso de estimación de parámetros y a continuación, para validar el modelo, se han comparado los resultados experimentales con las predicciones teóricas. Como resultado de este trabajo se pueden destacar los siguientes hechos y conclusiones:

- A pesar de la importancia práctica de la cinética de la reacción, existe una llamativa escasez en la literatura de estudios sobre la cinética de las reacciones de etanolisis.
- Los modelos cinéticos descritos hasta la fecha se pueden clasificar en dos grupos. Los primeros son modelos simplificados en los que la reacción se describe de forma global mediante, frecuentemente, una sola ecuación de velocidad que corresponde a una reacción irreversible. El segundo grupo corresponde a los modelos más recientes, que consideran las 3 etapas del proceso de transesterificación como reacciones reversibles elementales, incluyen explícitamente la concentración de catalizador en las ecuaciones de velocidad y en ocasiones tienen en cuenta limitaciones a la transferencia de materia.
- El modelo formulado en esta tesis pertenece al segundo de los grupos indicados en el punto anterior. Presenta la ventaja de poder describir el comportamiento del sistema ante cambios de la composición inicial del medio de reacción (relación etanol/aceite y concentración de catalizador) y cambios en la temperatura de reacción. También permite calcular la concentración de los productos intermedios, lo que tiene importancia de cara a la calidad del producto final.
- El modelo considera el sistema de reacción como un medio homogéneo (sin resistencia a la transferencia de materia), incluye las 3 etapas de la reacción de transesterificación y, como principales novedades, incorpora el equilibrio de interconversión entre los iones hidróxido y etóxido, y reacciones de saponificación que dan lugar al consumo de catalizador. La consideración de este equilibrio es importante

porque mientras que los iones etóxido son las especies catalíticamente activas, los iones hidróxido son los que intervienen en las reacciones no deseadas de saponificación.

- Se ha estimado un conjunto de parámetros (constantes cinéticas y energías de activación) que son consistentes y, en general, presentan acuerdo con valores descritos en trabajos relevantes publicados en la literatura.
- Aunque el modelo cuenta con simplificaciones necesarias para reducir su complejidad matemática, describe satisfactoriamente la influencia de las principales variables de operación en la conversión del aceite y los rendimientos a los diferentes productos de la reacción, incluyendo los productos intermedios. En particular, recoge el efecto observado al emplear bajas concentraciones de catalizador y relaciones etanol/aceite, por el cual, la reacción se detiene al agotarse la especie catalíticamente activa.
- Si bien a escala industrial se emplean concentraciones de catalizador sensiblemente mayores a las consideradas en este trabajo, existe interés en reducir la concentración para mejorar la calidad del producto final y reducir el consumo de agua y generación de aguas residuales del proceso [21].

3.6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] O.S. Stamenković, A.V. Veličković, V.B. Veljković, The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives, *Fuel* 90 (2011) 3141-3155.
- [2] E. Bikou, A. Louloudi, N. Papayannakos, The effect of water on the transesterification kinetics of cotton seed oil with ethanol, *Chemical Engineering & Technology* 22 (1999) 70-75.
- [3] N.D. da Silva, C.B. Batistella, R. Maciel, M.R.W. Maciel, Biodiesel Production from Castor Oil: Optimization of Alkaline Ethanolysis, *Energy & Fuels* 23 (2009) 5636-5642.
- [4] A.V. Marjanovic, O.S. Stamenkovic, Z.B. Todorovic, M.L. Lazic, V.B. Veljkovic, Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis, *Fuel* 89 (2010) 665-671.
- [5] O.S. Stamenkovic, Z.B. Todorovic, M.L. Lazic, V.B. Veljkovic, D.U. Skala, Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures, *Bioresource Technology* 99 (2008) 1131-1140.
- [6] R. Richard, Y. Li, B. Dubreuil, S. Thiebaud-Roux, L. Prat, On-line monitoring of the transesterification reaction between triglycerides and ethanol using near infrared spectroscopy combined with gas chromatography, *Bioresource Technology* 102 (2011) 6702-6709.
- [7] S. Shahla, G.C. Ngoh, R. Yusoff, The evaluation of various kinetic models for base-catalyzed ethanolysis of palm oil, *Bioresource Technology* 104 (2012) 1-5.
- [8] R. Richard, S. Thiebaud-Roux, L. Prat, Modelling the kinetics of transesterification reaction of sunflower oil with ethanol in microreactors, *Chemical Engineering Science* 87 (2013) 258-269.
- [9] S. Schwarz, E.S. Borovinskaya, W. Reschetilowski, Base catalyzed ethanolysis of soybean oil in microreactors: Experiments and kinetic modeling, *Chemical Engineering Science* 104 (2013) 610-618.
- [10] B. Likozar, J. Levec, Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition, *Applied Energy* 123 (2014) 108-120.
- [11] V.C. Eze, A.N. Phan, A.P. Harvey, A more robust model of the biodiesel reaction, allowing identification of process conditions for significantly enhanced rate and water tolerance, *Bioresource Technology* 156 (2014) 222-231.
- [12] E.F. Caldin, G. Long, The equilibrium between ethoxide and hydroxide ions in ethanol and in ethanol water mixtures, *Journal of the Chemical Society* (1954) 3737-3742.

- [13] R.L. Glass, Alcoholysis, saponification and preparation of fatty-acid methyl-esters, *Lipids* 6 (1971) 919-925.
- [14] M. Černoch, M. Hájek, F. Skopal, Relationships among flash point, carbon residue, viscosity and some impurities in biodiesel after ethanolysis of rapeseed oil, *Bioresource Technology* 101 (2010) 7397-7401.
- [15] K.T. Kucek, M.A.F. Cesar-Oliveira, H.M. Wilhelm, L.P. Ramos, Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides, *Journal of the American Oil Chemists Society* 84 (2007) 385-392.
- [16] W.Y. Zhou, D.G.B. Boocock, Phase distributions of alcohol, glycerol, and catalyst in the transesterification of soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists Society* 83 (2006) 1047-1052.
- [17] W.Y. Zhou, D.G.B. Boocock, Phase behavior of the base-catalyzed transesterification of soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists Society* 83 (2006) 1041-1045.
- [18] K.G. Joback, R.C. Reid, Estimation of pure-component properties from group-contributions, *Chemical Engineering Communications* 57 (1987) 233-243.
- [19] D.M. Yancy-Caballero, R. Guirardello, Thermodynamic simulation of transesterification reaction by Gibbs energy minimization, *Fluid Phase Equilibria* 341 (2013) 12-22.
- [20] G.D. R. Andre, P.L. Parlouër, Monitoring of biodiesel synthesis reactions by isothermal microcalorimetry, Nota de aplicación de SETARAM Instrumentation. <http://www.setaram.com/search-application-notes.php>.
- [21] A.Y. Tremblay, P.G. Cao, M.A. Dube, Biodiesel production using ultralow catalyst concentrations, *Energy & Fuels* 22 (2008) 2748-2755.

CAPÍTULO 4

CATALIZADORES HETEROGÉNEOS BASADOS EN CALCIO

4. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS BASADOS EN CALCIO

ÍNDICE

4.1	INTRODUCCIÓN	129
4.2	CATALIZADORES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	130
4.3	CATALIZADORES DE CaO COMERCIAL	136
4.4	COMPUESTOS DE Ca OBTENIDOS A PARTIR DE CÁSCARAS DE HUEVO.....	150
4.5	REPRODUCIBILIDAD DE LOS TESTS CATALÍTICOS	159
4.6	CATALIZADORES DE Ca SOPORTADOS SOBRE ÓXIDO DE CERIO	163
4.7	CATALIZADORES A BASE DE ÓXIDOS DE Ca y Ce	166
4.8	ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES	170
4.9	CONCLUSIONES	177
4.10	BIBLIOGRAFÍA	180

4.1 INTRODUCCIÓN

En los capítulos 2 y 3 se han tratado diversos aspectos del empleo de un catalizador básico homogéneo convencional (NaOH) en la síntesis de biodiésel empleando tanto metanol como etanol para la reacción de transesterificación. Estas cuestiones tienen importancia porque este tipo de catalizadores son los que se vienen empleando en las plantas comerciales de producción de biodiésel salvo muy contadas excepciones. Con este Capítulo, y hasta el final de la memoria, se pasa a presentar la parte del trabajo dedicada al empleo de catalizadores heterogéneos, incluyendo los estructurados.

En el Capítulo 1 se han explicado las ventajas e inconvenientes que suponen el empleo de catalizadores heterogéneos en la síntesis de biodiésel. También se ha hecho referencia a los principales tipos de materiales que se vienen considerando como catalizadores en los numerosos estudios a escala de laboratorio que se encuentran publicados en la literatura. Los compuestos de calcio (Ca) se encuentran entre los más prometedores y, por ello, están ampliamente estudiados. No obstante, siguen quedando cuestiones importantes por aclarar, algunas de las cuales se tratan en esta Tesis.

Se remite al lector al Capítulo 1 de esta memoria y a una de las publicaciones [1] que ha surgido de esta tesis donde podrá encontrar una descripción más detallada de los principales retos que quedan por resolver al emplear compuestos de Ca como catalizadores para la síntesis de biodiésel, y donde se justifican los temas tratados en este capítulo, que se pueden resumir en:

- Gran variabilidad de los resultados publicados en la literatura, que en ocasiones resultan contradictorios, debido en parte a los diferentes procesos de activación a los que se somete al catalizador así como a su gran sensibilidad al CO₂ y humedad atmosféricos.

- Cuestionable estabilidad del CaO en el medio de reacción, dado que reacciona con el glicerol formado en la propia reacción produciendo gliceróxido de Ca, que es muy activo en la reacción de transesterificación, pero también más soluble.
- Posibilidad de obtener catalizadores basados en Ca a partir de productos naturales de origen animal que constituyen desechos o subproductos de algunos sectores de la industria agroalimentaria.
- Explorar nuevos compuestos de Ca como catalizadores de síntesis de biodiésel.

4.2 CATALIZADORES EMPLEADOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

Los catalizadores empleados en esta parte del trabajo se caracterizan por contener Ca en su composición, y se pueden distinguir básicamente entre dos categorías principales: catalizadores másicos y soportados; en estos últimos, la fase activa o un precursor de la misma se dispersa sobre un material poroso preexistente denominado soporte.

En el apartado 4.3 se consideran catalizadores másicos consistentes en óxido de Ca comercial. Cabe recordar que una de las ventajas importantes del óxido de calcio consiste en que es un material barato y fácilmente disponible por lo que parece razonable comenzar examinando el comportamiento de sustancias comerciales. En el mencionado apartado se proporciona la información relativa al origen y características de las muestras de CaO comercial empleadas. El estudio llevado a cabo con estos materiales ha permitido identificar otros dos compuestos con potencial interés como catalizadores de transesterificación de triglicéridos: el gliceróxido y el glicerolato de Ca. El primero de ellos ya es conocido pero no así el glicerolato de Ca, siendo este trabajo el primero en el que se da a conocer como potencial catalizador para la síntesis de

biodiésel [1]. La síntesis y características de estos dos catalizadores másicos se describe en la sección 4.3.

Normalmente, el CaO (la cal) que se distribuye comercialmente para usos diversos tiene origen en minerales como la calcita o el aragonito (CaCO_3) que se someten a descomposición térmica, o bien por deshidratación de Ca(OH)_2 obtenido por vía sintética cuando se desean elevadas purzas del producto. Otra posibilidad para obtener CaO de gran pureza, y además considerado sostenible o renovable, es mediante el tratamiento térmico de sustancias naturales de origen animal como las cáscaras de los huevos o los caparazones, conchas o cáscaras de moluscos, crustáceos o gasterópodos, que están esencialmente constituidas por CaCO_3 . Esta ruta de obtención ha despertado un notable interés y comienzan a ser cada vez más frecuentes los estudios en los que CaO obtenido por esta ruta se investigan como posibles catalizadores para la síntesis de biodiésel o como adsorbentes para la captura de CO_2 de emisiones gaseosas a la atmósfera [2]. Dentro de este contexto, en esta Tesis se han considerado las cáscaras de diferentes tipos huevos (de gallina y codorniz) como fuente de Ca para la obtención de CaO. La síntesis de estos catalizadores se describe en la sección 4.4.

Los catalizadores de CaO soportados se abordan en la sección 4.6, donde se describen los métodos de preparación empleados. Tras una serie de ensayos preliminares con soportes más convencionales, el estudio se centra en el óxido de cerio (CeO_2) como soporte del Ca. Como consecuencia del trabajo desarrollado se decide trabajar también con óxidos másicos de Ca y Ce, lo que se describe en la sección 4.7.

La caracterización físico-química es una parte esencial de cualquier estudio catalítico. Gracias a la caracterización se pueden encontrar relaciones entre determinadas propiedades del material y su comportamiento catalítico, lo que permite guiar la optimización de sus propiedades y características mediante un proceso iterativo en el que frecuentemente se van modificando parámetros de los métodos de preparación, presencia de aditivos y cocatalizadores, procedimientos de activación, etc. En este trabajo, se han caracterizado las

propiedades texturales, las propiedades básicas, y la estructura de los catalizadores mediante termogravimetría, difracción de rayos X y ocasionalmente, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia infrarroja. En esta sección se describen los equipos y métodos empleados en las caracterizaciones rutinarias. En el caso de técnicas o métodos empleados en casos puntuales, los procedimientos se describen en el momento oportuno.

Las propiedades texturales se han caracterizado mediante un analizador volumétrico estático GEMINI V2020 de Micromeritics®. Se ha determinado la superficie específica (S_{BET}) y el volumen de poros total (V_p) mediante medidas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C de acuerdo con el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y el volumen de nitrógeno adsorbido a una presión relativa (0,99) muy próxima a la de saturación, respectivamente. Previamente las muestras fueron purgadas mediante una corriente de nitrógeno a 80°C durante 2 h.

Se ha prestado una especial atención a la caracterización de las propiedades básicas dada su importancia de cara a la actividad catalítica de los sólidos considerados en este trabajo. Por un lado, se ha empleado el método cualitativo basado en los indicadores de Hammett [3]. Cuando los centros básicos presentes en la superficie del catalizador poseen la fuerza básica suficiente para hacer virar el color de un indicador dado, se dice que la fuerza básica (H_-) corresponde aproximadamente al valor de pK_{BH} del indicador en cuestión. La Tabla 1 recoge las características de los indicadores de Hammett empleados en este trabajo.

Tabla 1. Indicadores de Hammett empleados en este trabajo.

Indicador	pK_{BH}	Viraje
Azul de Bromotimol	7,2	Verde-azul
Fenofaleína	9,3	Incoloro-rosa
Timoftaleína	9,9	Incoloro-azul
Azul nilo	10,2	Azul-rosa

Amarillo de alizarina	11	Amarillo-naranja
Índigo carmín	12,2	Azul-amarillo

En la Tabla se indican los colores implicados en el viraje indicando en primer lugar el color de la forma ácida del indicador y, en segundo lugar, el color de la forma básica. Este método es tan solo cualitativo pero se ha mostrado muy eficaz para poder predecir de forma rápida y sencilla si un catalizador va a ser activo en la reacción de transesterificación. Así, nuestra experiencia nos permite afirmar que los materiales capaces de virar al amarillo de alizarina es muy probable que sean activos en la reacción de metanolisis de aceites vegetales [4]. La medida se realiza colocando unos 100 mg del sólido en un tubo de ensayo al que se añaden unos 2 mL de una disolución del indicador en metanol. Tras agitar intensamente el tubo se deja reposar el sistema hasta que se equilibra y se inspecciona si se ha producido algún cambio de color. Si se observa el color de la forma básica del catalizador, el ensayo se considera positivo.

Para determinar la fuerza básica y la basicidad (número o concentración de centros básicos) también se ha empleado en los casos en que ha sido posible la técnica de desorción programada en temperatura (TPD).

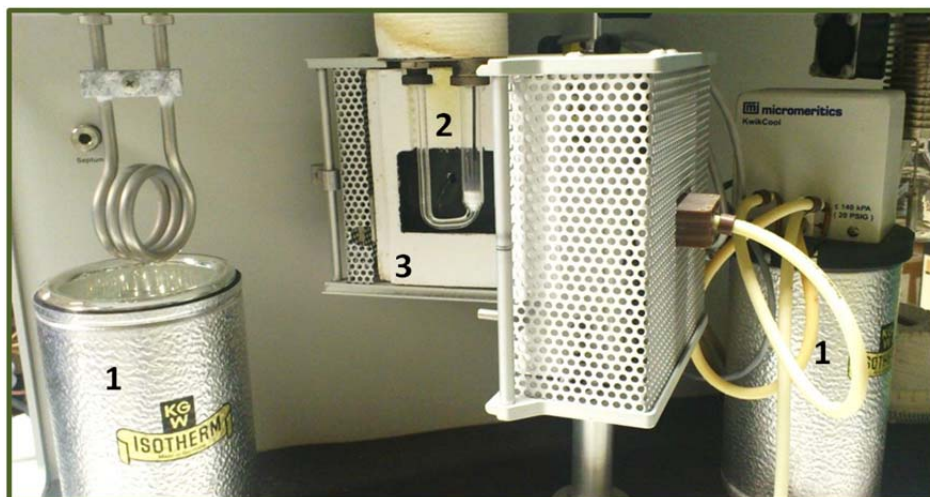


Figura 1. Detalle de equipo AutoChem II 2920: (1) Trampa para la condensación compuestos volátiles; (2) Reactor de cuarzo en forma de U en el que se coloca el catalizador y que contiene el termopar; (3) Horno programable.

Las medidas se han realizado en un equipo AutoChem II 2920 de Micromeritics®; en la Figura 1 se muestra un detalle del mismo. Como molécula sonda se ha empleado CO_2 (CO_2 -TPD). El equipo cuenta con un detector de conductividad térmica (TCD); este es un aspecto importante que hay que tener en cuenta. Al no poder contar con el apoyo de un espectrómetro de masas (MS) no se tiene la absoluta certeza de que la señal que registra el detector corresponde a la molécula sonda que resulta desorbida desde la superficie del catalizador. Esto es un problema cuando hay que manejar muestras de composición compleja o no del todo conocida y cuyo comportamiento térmico tampoco se conoce adecuadamente. En nuestro caso, el conocimiento sobre las muestras y el cotejo de los resultados con los de la literatura en trabajos en los que sí se ha empleado detector de MS [4] nos permite tener la suficiente confianza en los resultados que se van presentar en esta memoria. Este no es el único problema con la técnica de CO_2 -TPD con catalizadores básicos. En efecto, hay que tener cuidado para evitar la interferencia que pueda suponer el CO_2 que pueda contener en origen la muestra, normalmente asociado a contaminación con el CO_2 atmosférico. Este es un problema tanto para el CaO como para las hidrotalcitas cuya influencia se puede limitar con un adecuado pretratamiento de las muestras [1,5]. Por lo que respecta a las muestras de CaO, y desde el punto de vista operativo, se colocan unos 100 mg de la muestra en un reactor de cuarzo en forma de U de modo que el sólido está en contacto con el termopar que se emplea para la medida de la temperatura (Figura 1). Los perfiles de CO_2 -TPD se determinan registrando la señal del detector a medida que la temperatura de la muestra aumenta desde temperatura próxima a la ambiental hasta unos 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Para evitar el efecto del CO_2 atmosférico, una vez que se ha cargado la muestra en el reactor, la temperatura se lleva hasta 1000 °C bajo una corriente de 50 mL/min de aire para eliminar el agua adsorbida y descomponer los hidróxidos y carbonatos presentes que pueden pasivar la superficie. La muestra se mantiene a esa temperatura durante 2 h y a continuación se enfría

hasta alcanzar temperatura ambiente. En ese momento, se hacen pasar 25 ml/min de una corriente que contiene 10 vol. % de CO₂ en He durante 1 h para saturar la muestra en CO₂. Acto seguido se eleva la temperatura hasta 100 °C para eliminar el CO₂ fisisorbido y tras enfriar de nuevo a temperatura ambiente se espera a que la señal del detector se estabilice (típicamente unos 20 min) antes de comenzar el registro del perfil de desorción de CO₂. El experimento también se puede realizar sin la etapa de calcinación previa, incluso sin saturar la muestra con la molécula sonda a temperatura ambiente para tener una idea del efecto del contacto de la muestra con la atmósfera en sus propiedades básicas. Mediante esta técnica, la temperatura a la que se registran los picos de desorción del CO₂ dan una idea de la fortaleza de los centros básicos, mientras que la integración de dichos picos informa sobre el número de moléculas adsorbidas y por tanto, el número de centros básicos (basicidad), una vez realizado el calibrado de la señal del detector.

Los análisis termogravimétricos (TGA) fueron encargados al Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad Pública de Navarra (SAI-UPNA). Se empleó una termobalanza Seiko Exstar 6000 con un flujo de aire y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Este mismo servicio se encargó de los análisis químicos elementales mediante espectroscopía de emisión atómica radial con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES, Varian MPX).

Los análisis por difracción de rayos X (DRX) se encargaron al Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Se empleó un difractómetro D-Max Rigaku trabajando a 40 kV y 80 mA con un ánodo de cobre y un monocromador de grafito ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). Los difractogramas se registraron en un intervalo de ángulos 2θ de 3–85°, con un paso de 0,03° y un periodo de acumulación de señal de 1 s por paso.

Finalmente, las micrografías SEM, fueron obtenidas en la Facultad de Química del Campus de San Sebastián de la Universidad del País Vasco (UPV-EHU). Se empleó un microscopio electrónico de barrido con cañón de emisión de campo (FE-SEM, HITACHI S-4800).

4.3 CATALIZADORES DE CaO COMERCIAL

Existen numerosos estudios dedicados al CaO como catalizador heterogéneo para la síntesis de biodiésel; las referencias [6-10] constituyen una selección representativa. Es llamativa la diversidad de resultados que se pueden encontrar en la literatura y que es difícil atribuir en exclusiva a diferencias en las metodologías de los procedimientos experimentales o a la calidad de los diferentes estudios. En realidad, podemos afirmar que el CaO constituye un material mucho más complejo desde el punto de vista catalítico de lo que puede parecer a priori. Para poder alcanzar un grado de conocimiento del sistema razonable se decidió comenzar con el estudio de un conjunto de materiales comerciales, lo que, en principio, debería garantizar la disponibilidad de material abundante con propiedades garantizadas entre diferentes lotes del mismo producto. A continuación se relacionan los materiales empleados, indicando la denominación que se ha empleado en este estudio y su origen y denominación comercial:

- S1 y S2 corresponden a CaO de Sigma Aldrich, producto con número de referencia en el catálogo 208159, pero que corresponden a dos lotes diferentes, 06001LC y MKBF1072V respectivamente. Pureza según el fabricante: 99,9 %.
- A10 es CaO de Alfa Aesar, producto con número de referencia en el catálogo 10923, que recibe la denominación < 10 Micron APS Powder. Pureza según el fabricante: 99,95 %.
- A20 es CaO de Alfa Aesar, producto con número de referencia en el catálogo 44776, que recibe la denominación 20 Mesh powder. Pureza según el fabricante: 99,95 %

Estos materiales se ensayaron en la reacción de metanolisis de aceite de girasol en el estado en que se recibieron, resultando que la actividad catalítica era muy diferente entre los diferentes sólidos. Esto se puede observar con claridad en la Figura 2 A, en la que se representa la evolución de la conversión de aceite con el tiempo de reacción para experimentos llevados a cabo a 60 °C, con una relación molar metanol/aceite inicial de 12:1 y 2 % en peso de catalizador referido a la masa de aceite. Destacan especialmente los resultados

de los sólidos S1 y S2, que corresponden a la misma referencia de Sigma-Aldrich pero de lotes diferentes. Mientras que S1 proporciona una conversión de aceite próxima al 100 % tras algo más de 100 min de reacción, la muestra S2 proporciona tan solo un 40 % de conversión tras 500 min de reacción. Cabe mencionar que S2 se adquirió con posterioridad a S1 por lo que el peor comportamiento de S2 no se puede atribuir a un mayor periodo de almacenamiento en el laboratorio. Las otras dos muestras presentan un comportamiento intermedio que termina de abrir un sorprendente abanico de resultados para catalizadores que, a priori, debían ser prácticamente equivalentes. Así, A20 permite alcanzar una conversión prácticamente completa tras unos 250 min de reacción, tiempo que se extiende por encima de los 400 min en el caso del sólido A10.

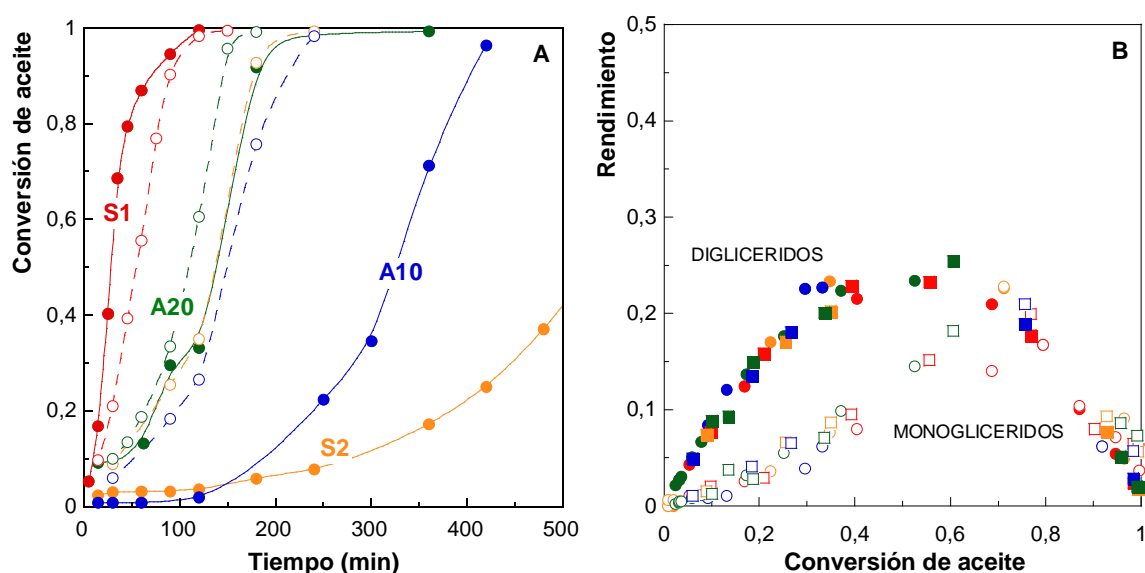


Figura 2. A) Evolución de la conversión de aceite empleando CaO comercial de diferente origen sin ningún tipo de pretratamiento (símbolos rellenos) y tras calcinación a 1000 °C (símbolos huecos). B) Evolución de los rendimientos a los productos intermedios en las reacciones de la Figura A. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite 12: 1; 2 % de catalizador y 60 °C.

A la vista de estos resultados, y con el fin de descontaminar la superficie de los materiales de la presencia de hidróxidos y carbonatos, se sometieron las muestras a una calcinación previa a

1000 °C, temperatura que ha sido típicamente empleada en otros estudios con CaO [8,9,11]. Una vez calcinadas las muestras se transfieren rápidamente al reactor estando aún calientes para minimizar la recarbonatación del sólido. Se puede observar que con la excepción del sólido S1, la calcinación mejora muy notablemente la actividad catalítica, sobre todo para los sólidos inicialmente menos activos (S2 y A10). Si bien las diferencias se reducen de manera que ahora es posible alcanzar la conversión prácticamente completa con todos los sólidos en un intervalo de tiempos de reacción que va desde aproximadamente 100 a 225 min de reacción, estas diferencias siguen siendo importantes. No resulta extraño por tanto que en la literatura se encuentre gran diversidad de resultados a la vista del diferente comportamiento catalítico que puede llegar a mostrar el CaO comercial dependiendo del fabricante, lote, etc.

En la Figura 2B se puede observar que los rendimientos a los productos intermedios son los mismos a igual conversión de aceite para el conjunto de cuatro catalizadores con independencia de que estén o no pretratados mediante calcinación. Este resultado no deja de ser también sorprendente a la vista de la diferente actividad catalítica de los sólidos considerados ya que implica que ofrecen la misma selectividad hacia un determinado producto de la reacción. Evidentemente, la naturaleza del centro activo debe ser la misma para cada una de las tres etapas del proceso. Pero resulta extraño que la selectividad no presente diferencias entre muestras que son capaces de comportarse de manera tan dispar en cuanto a su actividad. No obstante, la evolución de los rendimientos es la que cabe esperar para las reacciones serie-paralelo que forman la metanolisis de triglicéridos. El rendimiento máximo a DG se obtiene a una conversión de aceite (50-55 %) inferior a la del siguiente producto de reacción, MG (70 %) [10]. Los rendimientos a DG y MG son bajos a elevadas conversiones de aceite, lo que resulta positivo para la calidad del producto final.

Para poder avanzar en la interpretación de los resultados catalíticos es preciso acudir a la información que puedan aportar las técnicas de caracterización físico-química utilizadas. En la Tabla 2 se presentan los resultados de los ensayos con los indicadores de Hammett realizados tanto con los materiales originales como con los calcinados. Se aprecia un aumento de la

fuerza básica de los centros cuando se calcinan las muestras A10 y A20 consistente con el incremento de su actividad catalítica (Figura 2 A) y que parece razonable atribuir a la descomposición de compuestos superficiales menos básicos, como los hidróxidos y carbonatos de Ca [10]. En el caso de la muestra S1, se aprecia por el contrario una pérdida de fortaleza básica, pero que también es coherente con el descenso, aunque pequeño, de la actividad catalítica de este material. Según el método de los indicadores de Hammett la fuerza básica de la muestra S1 queda al mismo nivel que la de A10 y A20 también calcinadas, por lo que la muy superior actividad de S1 podría estar asociada a una mayor basicidad. Para el sólido S2, no se observan cambios en la fuerza básica con este método cualitativo, mientras que su actividad catalítica mejora levemente (Figura 2 A).

Tabla 2. Fuerza básica según el método de los indicadores de Hammett.

Muestra	H ₋ (muestra original)	H ₋ (muestra calcinada)
S1	9,99 < H ₋ < 11	9,3 < H ₋ < 9,99
S2	7,2 < H ₋ < 9,3	7,2 < H ₋ < 9,3
A10	7,2 < H ₋ < 9,3	9,3 < H ₋ < 9,99
A20	7,2 < H ₋ < 9,3	9,3 < H ₋ < 9,99

En la Figura 3 se presentan los perfiles de CO₂-TPD de los sólidos comerciales tras ser sometidos a una calcinación previa en el propio equipo de TPD, lo que garantiza una nula exposición a la atmósfera de los materiales que van a ser caracterizados. Como se puede observar, la muestra S1 destaca claramente por su elevada basicidad (gran área de los picos de desorción). También se observan dos picos, el primero bastante más pequeño centrado a unos 300 °C, y el segundo, asociado a centro básicos más fuerte, y con un máximo a 600 °C. Este mismo patrón también se observa en el sólido A20 calcinado pero con los picos mucho más

pequeños y desplazados entre 50 y 100 °C a temperaturas menores. En términos de basicidad, a continuación tendríamos a la muestra S2 y en último lugar a la A10.

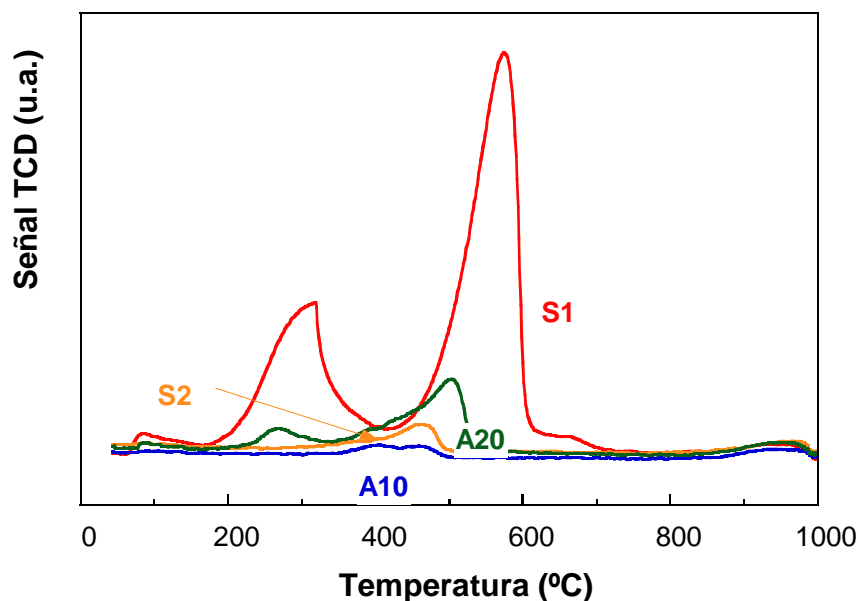


Figura 3 Perfiles de CO₂-TPD de los sólidos comerciales de CaO tras su calcinación.

Aunque no se observa un total grado de acuerdo entre las técnicas empleadas para la caracterización, sí que existe una correlación entre las propiedades básicas de los materiales y su comportamiento catalítico. Los ensayos con los indicadores ácido-base apuntan a que la mejora que en general se aprecia en la actividad tras la calcinación se debe a un aumento de la fuerza básica, lo que es lógico si consideramos que se está pasando de una superficie contaminada con Ca(OH)₂ y CaCO₃ a otra que expone CaO [1], que es más básico que el hidróxido y carbonato de Ca. Por otro lado, al comparar las diferentes muestras una vez que su superficie haya podido homogeneizarse con la calcinación, es lógico que la basicidad, o densidad de centros activos sea la que determine la actividad, tal y como permiten concluir los resultados de CO₂-TPD.

La basicidad debe guardar relación con la superficie específica. Y, en efecto, el área BET de S1, que pierde actividad tras la calcinación, pasa de 23 m²/g en la muestra fresca a 6 m²/g en la calcinada. El resto de muestras tiene una superficie específica inicial mucho menor que prácticamente no cambia tras la calcinación y se encuentre en el intervalo 2-3 m²/g.

Para tratar de obtener mayor información, se consideraron distintos procesos de activación y envejecimiento. En la Figura 4 A, se puede observar que el comportamiento del catalizador S1 cambia, de hecho empeora considerablemente, si tras la calcinación, se le deja enfriar hasta temperatura ambiente en el interior de la mufla en lugar de extraerlo y ponerlo en contacto con el metanol estando aún considerablemente caliente.

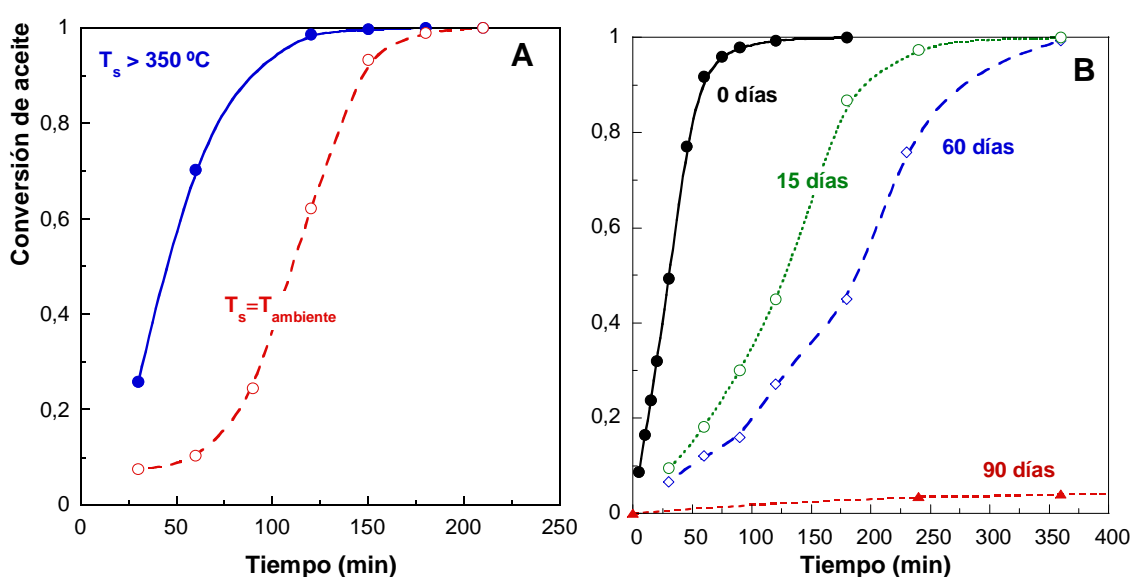


Figura 4 A) Influencia de la temperatura (T_s) a la que se extrae el sólido S1 de la mufla tras su calcinación a 1000 °C en la evolución de la conversión durante la metanolisis de aceite de girasol. B) Influencia del tiempo de exposición a la atmósfera del sólido S1 original. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite 12: 1; 2 % de catalizador y 60 °C.

Esta variable, que es posible que no llegue a controlarse en ciertos estudios tiene un tremendo efecto en el comportamiento catalítico del CaO. El catalizador, si se calcina y se mantiene en contacto con aire atmosférico durante su enfriamiento, sufre una rápida recarbonatación

superficial que conduce a pérdida de actividad. Es aconsejable por tanto realizar la calcinación en un horno/reactor que permita la circulación de aire sintético, libre de CO_2 y agua, y que se mantenga en contacto con él hasta el momento de su transferencia al reactor. Abundando sobre el efecto negativo que produce el contacto con la atmósfera, en la Figura 4 B se muestran los resultados del ensayo que se denominó de envejecimiento. Una porción del catalizador S1 se colocó bajo una campana protectora para evitar la contaminación con polvo o cualquier otra sustancia pero con la suficiente capacidad como para contener un amplio volumen de aire atmosférico que se renovaba periódicamente. Se tomaron muestras del sólido original y del material una vez transcurridos 15, 60 y 90 días. Los resultados muestran una gradual pérdida de la actividad catalítica a medida que aumenta el tiempo en contacto con la atmósfera. La actividad llega virtualmente a desaparecer en el sólido envejecido 90 días. Se fue registrando la ganancia de peso de las muestras, que alcanzó su valor máximo (6 %) a los 90 días. Estos resultados concuerdan con los de otros estudios publicados en la literatura [8] y ponen de manifiesto el efecto negativo del contacto con la humedad y el CO_2 atmosféricos.

En la Figura 5 se presentan los resultados de DRX del sólido A10 en su estado original, tras su activación mediante calcinación alta temperatura y una vez extraído del medio de reacción tras completar un experimento de metanolisis. En el material original, además de los picos de difracción característicos de CaO se observan los de la portlandita (Ca(OH)_2) y calcita (CaCO_3), confirmando que el sólido se encuentra contaminado con estas sustancias. Tras la calcinación desaparecen del difractograma los picos de Ca(OH)_2 y CaCO_3 confirmándose la efectividad del tratamiento térmico para la activación del material, que como se ha indicado anteriormente, mostró una gran mejora de su actividad tras la calcinación.

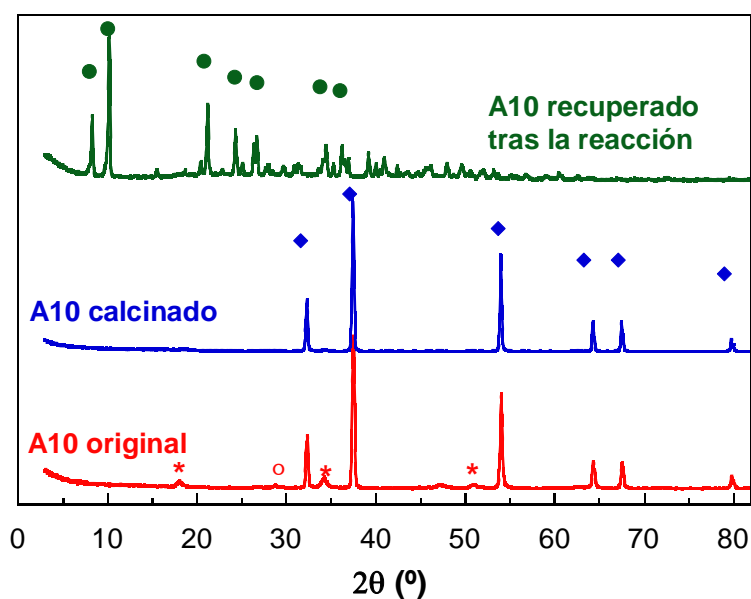


Figura 5. Difractogramas de rayos X de las muestras indicadas. Los símbolos corresponden a los picos de difracción característicos de CaO (◆), calcita (○), portlandita (*) y gliceróxido de calcio (●).

Mención aparte, merecen los resultados ofrecidos por el catalizador recuperado del medio de reacción. Los patrones de difracción demuestran con claridad que no se trata de CaO, sino de gliceróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$). Se trata de un compuesto que ya ha sido identificado por el grupo de M. Kouzu en trabajos sobre la síntesis de biodiésel y que es el resultado de la reacción del CaO con el glicerol que se produce en la propia reacción [12,13]. No obstante, prácticamente de forma simultánea Kawhasima *et al.* describen la formación de un complejo de Ca con el glicerol que no llegan a caracterizar completamente [14]. Es decir, el CaO no es estable en las condiciones de reacción ya que termina transformándose en gliceróxido de calcio. Este hecho no ha sido reconocido hasta hace poco tiempo, y es todavía relativamente frecuente encontrar trabajos en los que no se tiene en cuenta este hecho [15], incluso en artículos de revisión [16].

La transformación de CaO en gliceróxido de calcio no es negativa; al contrario, se trata de un material con una actividad catalítica bastante considerable en las reacciones de síntesis de

biodiésel. En la Figura 6 A se presenta la evolución de la conversión de aceite en reacciones de metanolisis en las que se ha empleado como catalizadores los sólidos resultante tras emplear los sólidos comerciales en un primer ciclo de reacción. Como se puede observar, al haberse transformado en gliceróxido de Ca las diferencias entre las diferentes muestras se reducen de forma muy importante. La actividad es menor que la presentada por las muestras comerciales calcinadas (Figura 2 A).

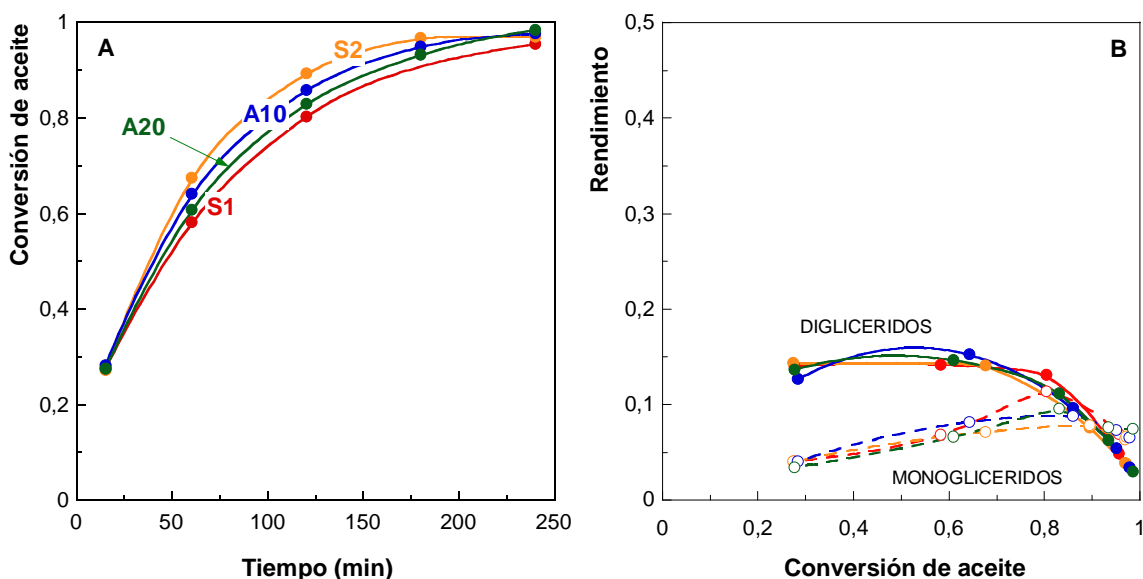


Figura 6. A) Evolución de la conversión de aceite en reacciones de metanolisis empleando como catalizadores los sólidos comerciales recuperados de una reacción anterior. B) Evolución del rendimiento a los productos intermedios: DG (símbolos rellenos) y MG (símbolos huecos). Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite 12: 1; 2 % de catalizador y 60 °C.

Con los gliceróxidos se obtienen conversiones superiores al 90 % tras 240 min de reacción frente a un máximo de 200 min en el caso de las reacciones llevadas a cabo con los sólidos calcinados. No obstante, en estas series de reacciones se ha mantenido una concentración de catalizador de 2 % en peso referido a la masa de aceite. Como el peso molecular del gliceróxido de Ca (222 g/mol) es casi 4 veces mayor que el del CaO (56 g/mol) la concentración molar de catalizador viene a ser unas 4 veces inferior al emplear los sólidos reutilizados, lo que conviene

tener en cuenta al comparar los resultados de las Figuras 2 A y 6 A. Los rendimientos los productos intermedios de reacción (Figura 6 B) alcanzan valores máximos (15 % y 10 % para DG y MG, respectivamente) inferiores a los proporcionados por el CaO (Figura 2 B, 25 % y 20 % para DG y MG, respectivamente), por lo que con el gliceróxido parece aumentar la velocidad de conversión de DG en MG y de DG en GL en comparación con el CaO sobre el que estas etapas intermedia parecen ser más lentas. Estas diferencias podrían atribuirse a un cambio en la naturaleza del centro activo al pasar de un sólido inorgánico (CaO) a otro que contiene una considerable parte orgánica (gliceróxido de Ca).

Se ha sintetizado gliceróxido de calcio en el laboratorio para disponer de cantidad suficiente como para poder realizar suficientes ensayos catalíticos y caracterizaciones físico-químicas, para lo que se hicieron reaccionar cantidades estequiométricas de CaO, glicerol y metanol a 60 °C. También se sintetizó, a partir de Ca(OH)_2 y glicerol, glicerolato de calcio ($\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2$), siguiendo el método descrito por Taylor *et al.* [17]. El empleo de este material como catalizador para la síntesis de biodiésel aún no se ha descrito en la literatura. Estos sólidos se caracterizaron por FTIR (espectrómetro Nicolet 360 con resolución de 4 cm^{-1} mediante la técnica de la pastilla de KBr) y TGA; los principales resultados se muestran en la Figura 7.

Los espectros FTIR (Figura 7 A) muestran mucha más semejanza entre el gliceróxido de Ca y el glicerol que con el glicerolato de Ca, lo que concuerda con la composición establecida para estos materiales. Cada molécula de gliceróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$) contiene dos radicales gliceróxido lo que justifica la semejanza con el espectro del glicerol. El espectro se caracteriza por una banda ancha entre 3600 y 3000 cm^{-1} que se atribuye a vibraciones de elongación de enlaces O-H. El espectro concuerda con el obtenido previamente por otros autores [18,19].

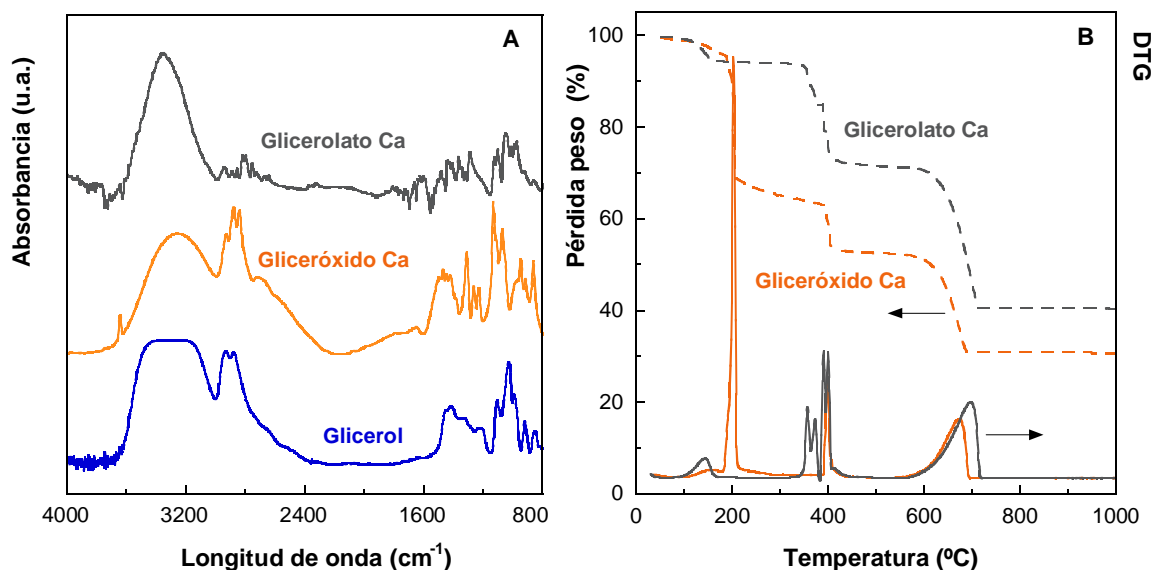


Figura 7 A) Espectros FTIR y B) Análisis termogravimétricos TGA-DTG de las muestras indicadas.

El espectro del glicerolato se caracteriza por una supremacía de la intensidad de la banda de elongación del enlace O-H. Las bandas en las regiones $3000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ y $1600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ que se asignan a vibraciones de elongación y flexión, respectivamente, de enlaces C-H [13] son mucho menos intensas en el glicerolato de calcio ($\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)$).

Los datos de termogravimetría (Figura 7 B) del gliceróxido de calcio muestran con claridad que la descomposición del material se produce en tres etapas. El conjunto de las dos primeras etapas, con un 30 % de pérdida de peso a 200 °C y un 20 % adicional entre 300 y 400 °C concuerda con la descomposición y oxidación del material hasta CaCO_3 [12,19]. La última etapa entre 600 y 700 °C en la que se vuelve a perder un 20 % de peso corresponde al paso de carbonato de Ca a CaO. La pérdida de peso total (70 %) es inferior a la teórica (74,7 %) para un compuesto con fórmula $(\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2)$. La razón más probable es que en el sólido sintetizado no se haya producido la transformación completa del CaO en gliceróxido. En efecto, en la síntesis se han empleado cantidades estequiométricas de CaO y glicerol cuando resulta más recomendable emplear un exceso de este último compuesto. En el caso del glicerolato de

calcio, su patrón de descomposición es notablemente más complejo, contando con numerosas etapas. Admitiendo que el producto final es CaO, la pérdida de peso final (60 %) es solo ligeramente superior a la teórica (56,9 %) para un compuesto de fórmula (Ca (C₃H₆O₃)).

El comportamiento catalítico de los gliceróxidos y glicerolatos sintéticos en reacciones de metanolisis en las condiciones que vienen siendo habituales en esta parte del trabajo (2 % de concentración de catalizador, relación molar metanol/aceite de 12:1 y 60 °C) se muestran en la Figura 8 A.

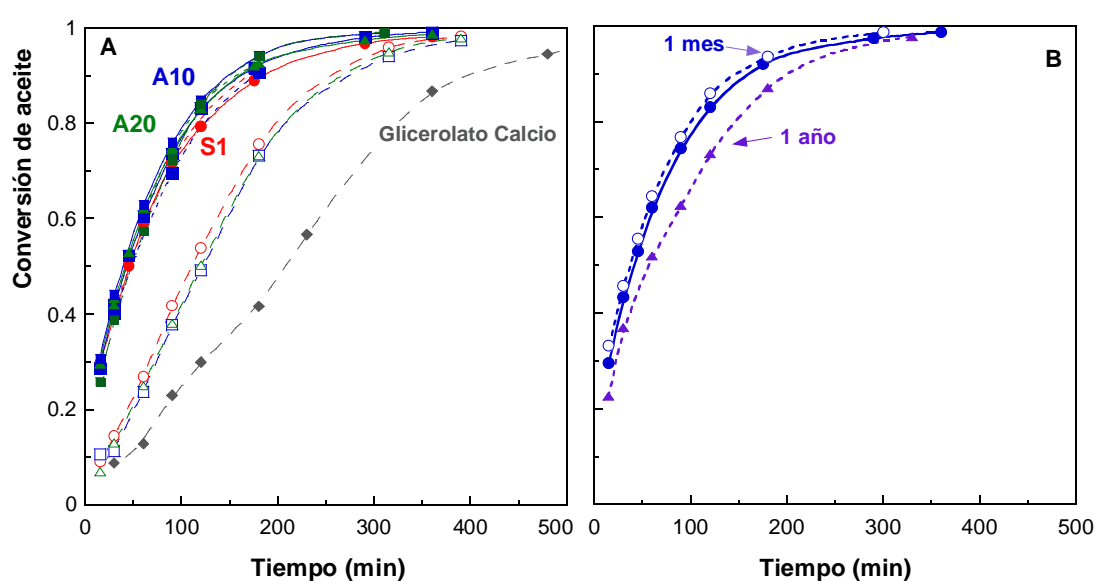


Figura 8. A) Evolución de la conversión de aceite en reacciones de metanolisis empleando como catalizadores gliceróxidos y glicerolatos de calcio obtenidos a partir de CaO comercial calcinado (símbolos rellenos) y del material comercial sin calcinar (símbolos huecos). B) Ensayos de envejecimiento para glicerolato cuando se almacena sin que entre en contacto con la atmósfera. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite 12: 1; 2 % de catalizador y 60 °C.

Se prepararon gliceróxidos de Ca a partir de las muestras de CaO comercial originales y también tras ser sometidas a calcinación a 1000 °C. Como cabía esperar, los sólidos obtenidos a partir de CaO calcinado son más activos que los obtenidos a partir de CaO en el estado en el

que se recibe del proveedor. En principio cabe esperar una mayor eficacia en la transformación de CaO en gliceróxido con un sólido en la que se ha reducido la contaminación asociada a la presencia de carbonatos e hidróxido mediante calcinación. Por otro lado, cabe destacar que dentro de cada una de las dos series de gliceróxidos sintetizados se obtiene una gran similitud entre el comportamiento de los diversos sólidos. Esto supone al menos dos aspectos muy positivos. De un lado, con independencia del origen comercial del reactivo de partida (CaO) se obtiene un material con similares propiedades, lo que constituye una indudable ventaja desde el punto de vista práctico para la preparación de catalizadores. De otro lado, esta homogeneidad de resultados no sería posible si el material fuera muy sensible a la contaminación por componentes atmosféricos, lo que supone una notable diferencia y ventaja en comparación con el CaO.

Por lo que respecta al glicerolato de Ca, su actividad catalítica es claramente inferior a la del gliceróxido de Ca. Este resultado se puede explicar atendiendo a las propiedades básicas de los materiales [1]. La caracterización sólo ha sido posible mediante los métodos basados en los indicadores de Hammett (estimación de H_- y de la basicidad mediante valoración ácido benzoico); en efecto, los métodos térmicos (CO_2 -TPD) no se pueden emplear con materiales sensibles a la temperatura. El valor de H_- estimado para el gliceróxido se sitúa entre 9,9 y 11 con una basicidad de 5,5 mmol/g o 1,1 mmol/m² conforme a la valoración con ácido benzoico. Se trata de la media de los valores obtenidos con los gliceróxidos sintéticos preparados a partir de los sólidos S1, S2, A10 y A20 calcinados. Tanto la fuerza básica ($7,2 < H_- < 9,3$) como la basicidad (0,5 mmol/g; 0,25 mmol/m²) disminuyen significativamente para el glicerolato de Ca lo que explica su peor comportamiento catalítico en relación con el gliceróxido de Ca.

En la Figura 8 B se puede observar que el gliceróxido es un material muy estable cuando se conserva protegido del contacto con la atmósfera. Tras un mes almacenado conserva su actividad intacta, y una vez transcurrido un año, la actividad catalítica disminuye solo muy ligeramente. Sin embargo, en contacto con la atmósfera, la desactivación es muy severa en tan solo 15 días, como se ilustra en la Figura 9 A, especialmente para el gliceróxido, que tras

30 días se torna virtualmente inactivo, mientras que el glicerolato de Ca conserva una leve actividad.

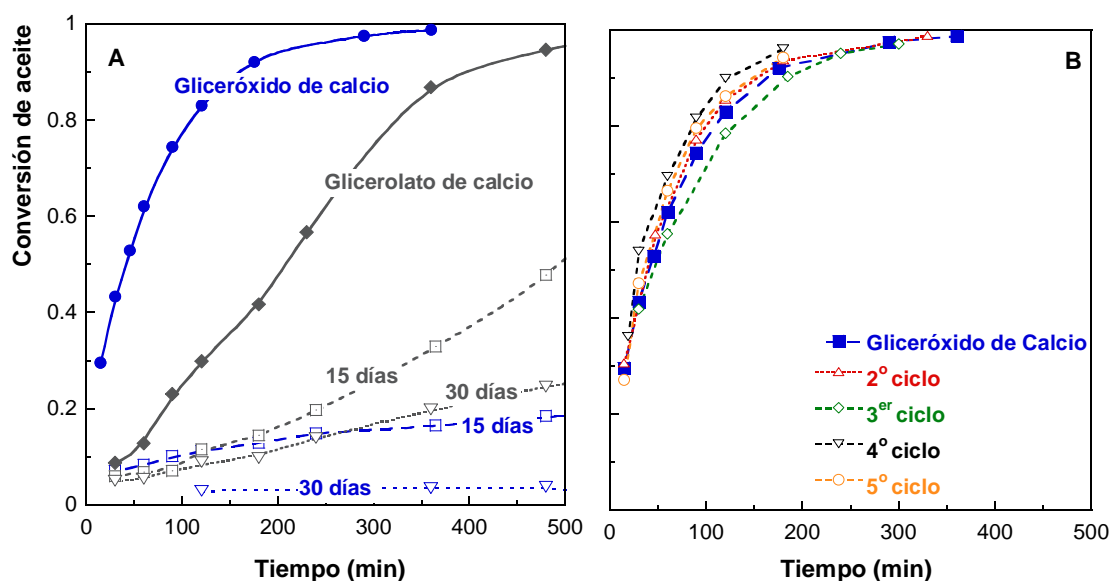


Figura 9. A) Evolución de la conversión de aceite en reacciones de metanolisis empleando como catalizadores gliceróxido y glicerolato de calcio sintéticos que han permanecido en contacto con la atmósfera el tiempo que se indica. B) Evolución de la actividad para una misma muestra de gliceróxido de Ca recuperado y reutilizado en la reacción de metanolisis el número de veces que se indica. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite 12: 1; 2 % de catalizador y 60 °C.

Tan importante como la estabilidad durante el almacenamiento es la estabilidad en el medio de reacción. Como se puede apreciar en la Figura 9 B el gliceróxido de Ca permite su reutilización durante al menos 5 ciclos consecutivos de reacción de metanolisis de aceite de girasol, por lo que se trata de un catalizador heterogéneo muy interesante.

4.4 COMPUESTOS DE Ca OBTENIDOS A PARTIR DE CÁSCARAS DE HUEVO

Como se ha explicado en la sección 4.2, existe un creciente interés en emplear determinados productos de origen animal como fuente de Ca para la preparación de catalizadores de la síntesis de biodiésel. Estos productos (cáscaras de huevos, caparazones, conchas o cáscaras de moluscos, crustáceos o gasterópodos) constituyen frecuentemente residuos ciertos sectores de la industria agroalimentaria por lo que su aprovechamiento constituye además una práctica de valorización de residuos [16].

En este apartado se realiza una contribución a este campo con el estudio de la preparación de catalizadores basados en calcio obtenido a partir de cáscaras de huevo de ave; en concreto, de gallina y codorniz:

- Huevos frescos de gallinas criadas en jaulas: Grandes L Cat. 63/73 g. Se les ha asignado la identificación *H_comercial*.
- Huevos camperos de gallinas criadas al aire libre (M-L, Cat. A). Se les ha asignado la identificación *H_campero*.
- Huevos frescos de codorniz comerciales. Se les ha asignado la identificación *H_codorniz*.

El objetivo es estudiar si el origen o la especie animal pudieran tener algún tipo de influencia en el comportamiento del catalizador final.

Las cáscaras de huevo se lavaron con abundante agua desionizada y se secaron en una estufa durante 24 h a 100 °C. En la Tabla 3 se recogen los procedimientos seguidos para obtener la cáscara molida, que es el precursor del catalizador. Se distingue entre si las cáscaras se obtenían del huevo previamente cocido y pelado o del huevo crudo. También se consideró

como variable de trabajo el tipo de molienda de la cáscara (manual en mortero de ágata o mecánica en un molinillo de cuchillas eléctrico). En todos los casos se clasificaron los sólidos obtenidos con ayuda de una serie de tamices en el intervalo entre 300 y 50 μm y finalmente se almacenaron.

Tabla 3: Tipos de procesado de las cáscaras de huevo.

Procedimiento	Obtención de la cáscara	Molienda
<i>H_cocido</i>	Cocción de los huevos durante 30' en agua desionizada; pelado; secado.	Manual en un mortero de ágata
<i>H_molinillo</i>	Cocción de los huevos durante 30' en agua desionizada; pelado; secado.	Mecánica en un molinillo de cuchillas doméstico
<i>H_crudo</i>	Vaciado de los huevos crudos; lavado con agua desionizada; secado.	Manual en un mortero de ágata

El CaO se obtiene al calcar el sólido resultante de la molienda [20-23]. Antes de pasar al estudio de la posible influencia del origen de los huevos, se realizó una optimización de las variables de calcinación, dada su importancia sobre las propiedades finales del catalizador. Para ello se realizó un diseño estadístico de experimentos con el software informático Statgraphics Plus 5.1 de tipo factorial. Se eligieron además los huevos *H_comercial* que se procesaron conforme al procedimiento *H_crudo*. Como variables *input* o de entrada se seleccionaron el tiempo de calcinación, que se estableció entre 3 y 12 h, y la temperatura de calcinación, que se estableció entre 500 °C y 650 °C. Como variables *output* o de respuesta se registró la superficie específica (S_{BET}) del sólido calcinado y la pérdida de peso durante el proceso de calcinación. Esta última variable está directamente relacionada con la eficacia del proceso de descomposición del CaCO_3 a CaO. Teóricamente una descomposición del 100 % de

CaCO_3 (100 g/mol) a CaO (56 g/mol) supondría una pérdida del 44 % en peso. En la Figura 10 se presentan las superficies de respuesta obtenidas para estas dos variables en función de la temperatura de calcinación y el tiempo.

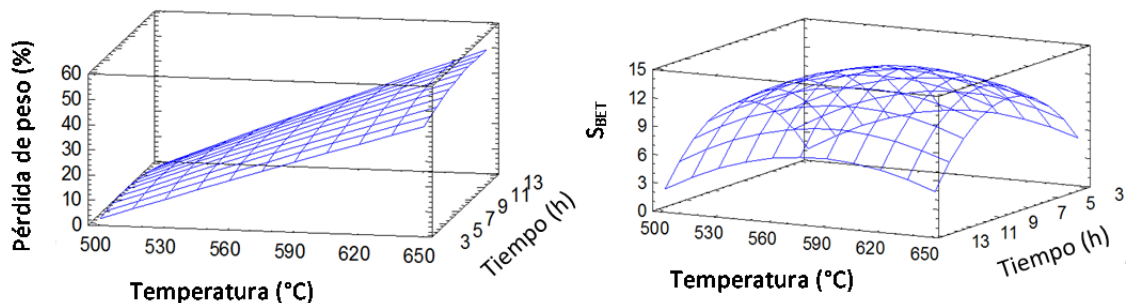


Figura 10. Superficies de respuesta para la pérdida de peso (izquierda) y superficie específica (derecha) en el proceso de calcinación de las cáscaras de huevo.

Como se puede observar, una vez que se alcanzan temperaturas de calcinación en torno a 620 °C, se alcanza una pérdida de peso que coincide con la teórica (44 %). También se observa que el efecto del tiempo de calcinación en la descomposición del sólido es, en general, muy pequeño. En cuanto a la superficie específica, se observa que presenta un máximo para 600 °C y 9 h, y que temperaturas o tiempos de calcinación mayores propician el sinterizado de las partículas de CaO con la consiguiente pérdida de superficie S_{BET} . Para condiciones de calcinación más suaves, no se consigue la completa descomposición del CaCO_3 . En la Figura 11 se muestra el aspecto a simple vista de sólidos calcinados. Se puede observar que el sólido, inicialmente de color pardo, se ennegrece al inicio de la calcinación, debido a la presencia de materia orgánica en las cáscaras de huevo, y pasa a tener un color blanco cuando se trata del CaO final [20,24].

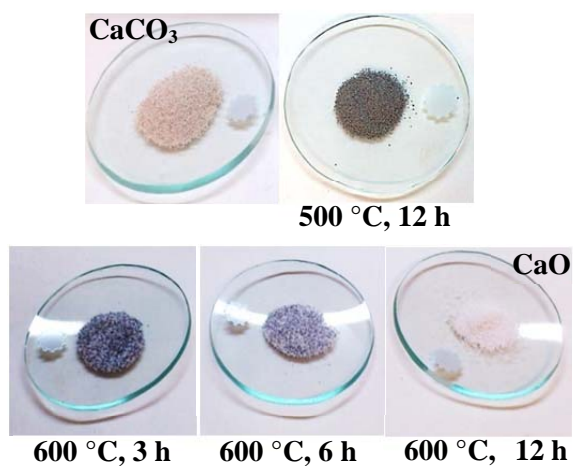


Figura 11. Diferencias de color y aspecto entre los sólidos calcinados en las condiciones indicadas.

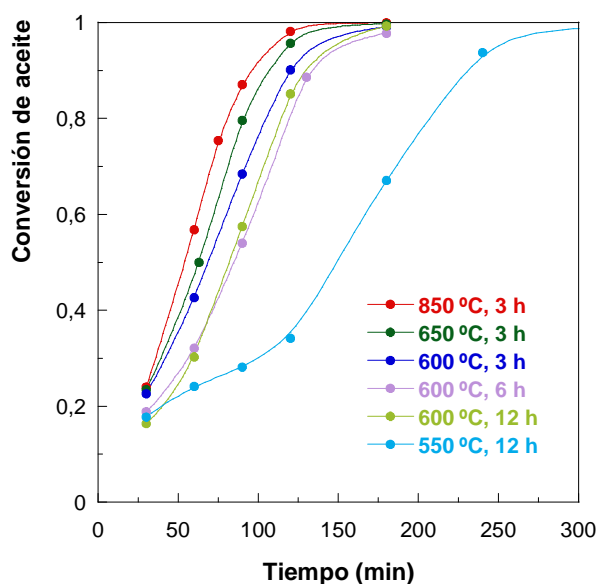


Figura 12. Evolución de la conversión de aceite de girasol con el tiempo de reacción para sólidos obtenidos en las condiciones de calcinación indicadas. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite 12: 1; 2 % de catalizador y 60 °C.

En la Figura 12 se muestran las curvas de actividad catalítica de los sólidos calcinados en distintas condiciones y procedentes de los huevos *H_comercial* procesados conforme al

procedimiento *H_crudo*. Los resultados no se pueden interpretar exclusivamente en términos de superficie específica porque la actividad aumenta al aumentar la temperatura de calcinación, de modo que temperaturas de 650 y 850 °C a las que la S_{BET} disminuye con respecto a su valor óptimo proporcionan los mejores resultados. Conviene recordar que en el estudio realizado con CaO comercial se aplicó una temperatura de calcinación (activación) de 1000 °C (ver sección 4.3). Probablemente, es más importante garantizar que la superficie queda perfectamente libre de la presencia de carbonatos, para lo que se requiere una temperatura bastante superior a la encontrada en el estudio de optimización. Esto nos lleva a pensar que en ese estudio hubiera sido conveniente incluir alguna variable de respuesta que midiera las propiedades básicas del sólido final, quizá la basicidad determinada mediante CO_2 -TPD. Se establecieron como condiciones de calcinación en mufla: 3 h a 850 °C.

En la Figura 13 se muestra el efecto de la concentración de catalizador y de la relación molar metanol/aceite inicial en la evolución de la conversión durante la metanolisis de aceite de girasol a 60 °C empleando como catalizador el CaO obtenido por calcinación en las condiciones arriba seleccionadas. Se ha distinguido entre reacciones llevadas a cabo con 0,5 % o menos de catalizador (Figura 13 A) y reacciones llevadas a cabo con 1 % en peso de catalizador o más (Figura 13 B). En el primer caso se trata de concentraciones similares a las que se han empleado con NaOH como catalizador homogéneo de etanolisis (ver Capítulos 2 y 3), mientras que en el otro caso las concentraciones son las habituales en estudios con catalizadores heterogéneos. De hecho, se pueden considerar incluso bajas, dado que es frecuente encontrar estudios con concentraciones de catalizadores heterogéneos entre el 5 y 10 %.

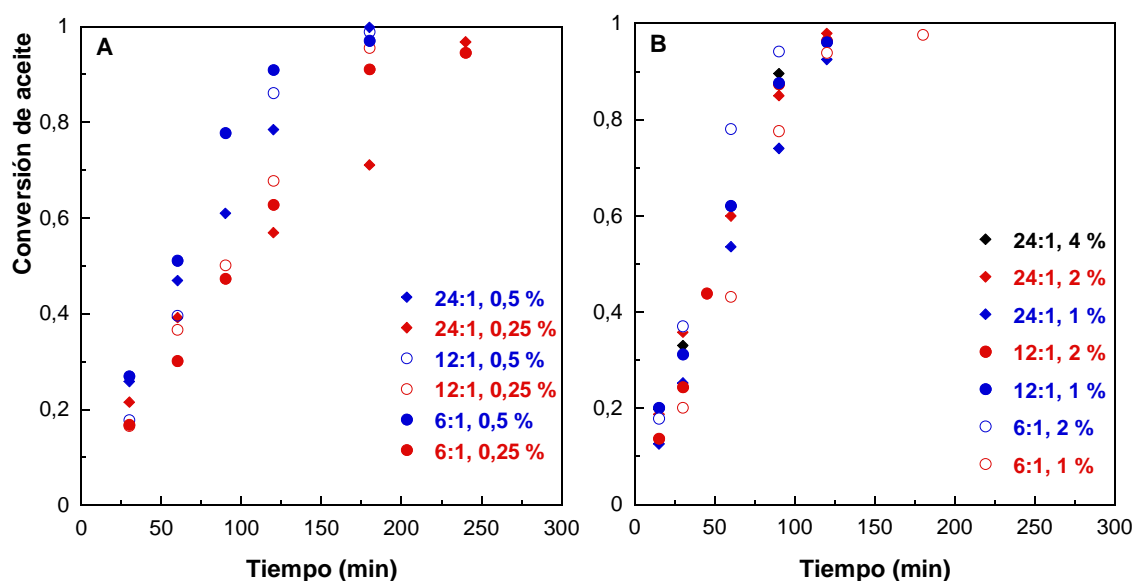


Figura 13. Efecto de la relación molar metanol/aceite y de la concentración de catalizador en la evolución de la conversión de aceite con el tiempo de reacción a 60 °C.

Como es natural, los tiempos de reacción en la Figura 13 B son más cortos que en la 13 A; es decir, el aumento de la concentración de catalizador tiene un efecto positivo en la velocidad de reacción. Sharma *et al.* [20], indican que un aumento de catalizador entre el 1 y el 2 % conduce a un aumento del rendimiento de la reacción con catalizador de CaO procedente de cáscaras de huevo calcinadas durante 2 h a 900 °C. Un análisis más detallado de los resultados nos permite apreciar que cuando la concentración de catalizador es baja (Figura 13 A) existe una mayor sensibilidad a las variables de operación. Así al pasar de 0,25 a 0,5 % de catalizador, se alcanzan con claridad mayores conversiones para las tres relaciones metanol/aceite consideradas, compatibles en los instantes iniciales con un cambio que implica duplicar la concentración de catalizador. Además, el efecto de la relación metanol/aceite para una concentración dada de catalizador recuerda al observado con esta variable durante la metanolisis con NaOH (ver Figura 6 del Capítulo 2). Sin embargo, al considerar las concentraciones de catalizador superiores al 1 % (Figura 13 B) quizá cabría esperar un cambio

más acusado en la conversión en series de reacciones en las que la concentración de catalizador varía por un factor de 2 y hasta 4.

En la Figura 14 se compara el comportamiento catalítico de muestras de CaO obtenidas por calcinación 3 h a 850 °C en mufla de los sólidos procedentes de cáscaras de huevo con distintos orígenes y procesados. Las condiciones de reacción fueron las estándar: 60 °C, relación molar metanol/aceite inicial de 12:1 y 2 % en peso de catalizador referido a la masa de aceite. Salvo que se indique lo contrario en la leyenda, el sólido procede de cáscaras de huevo de gallina *H-comercial*.

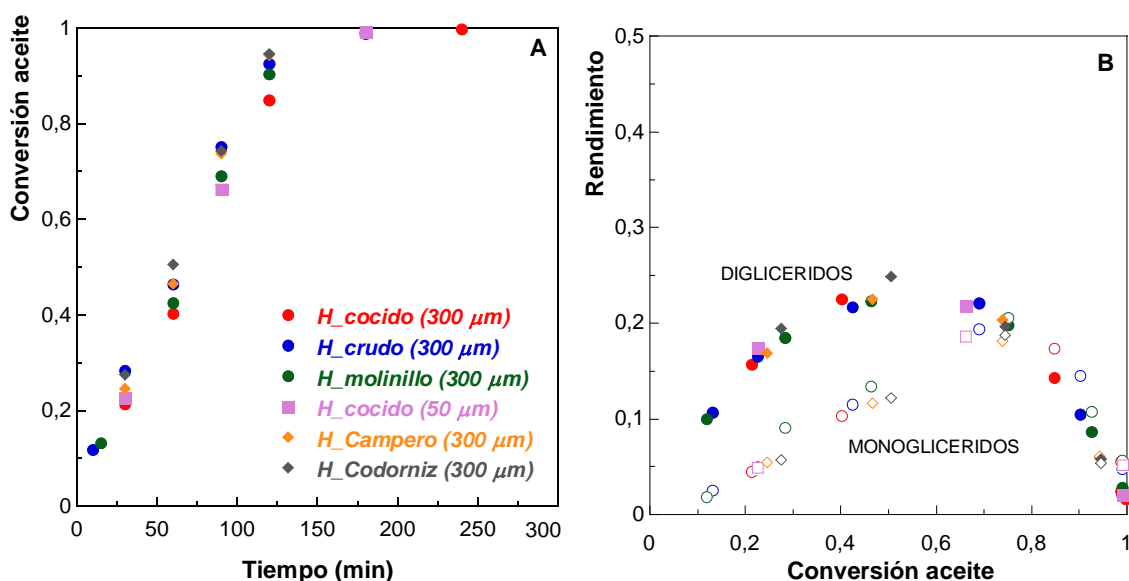


Figura 14. Efecto del origen de la cáscara de huevo y de su procesado en: A) Conversión de aceite; B) Rendimiento de los productos intermedios. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite 12:1; 2 % de catalizador y 60 °C.

Como se puede observar en la Figura 14 A, todos los óxidos de calcio proporcionan una conversión de aceite muy similar con independencia de si proceden de cáscaras de huevo de gallina o codorniz, tipo de cría del ave, tipo de molienda e incluso tamaño de partícula. Estos resultados contrastan con los de Cho *et al.* [25], que encontraron que el catalizador

procedente de cáscaras de huevo de codorniz tenía una mayor actividad catalítica en comparación con el empleo de cáscaras de huevo de gallina. Este resultado lo explicaron a partir de las diferencias texturales encontradas entre ambos sólidos tras un tratamiento ácido para eliminar la capa interna (cutícula) de las cáscaras. En la Figura 14 B se confirma la ausencia de influencia de las variables estudiadas, ya que la evolución de los rendimientos a los productos intermedios sigue el mismo patrón para todos los sólidos ensayados.

Estos resultados vienen justificados por los datos de caracterización de los catalizadores, que antes catalizadores de CaO sintetizados (Figura 15).

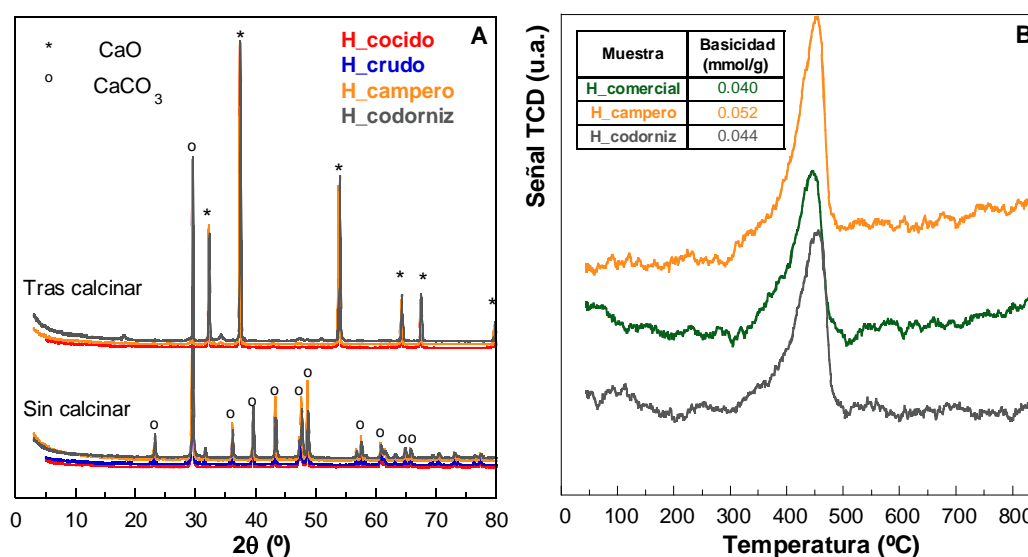


Figura 15. A) DRX de los sólidos calcinados y sin calcinar. B) CO_2 -TPD de las cáscaras de huevo calcinadas.

Los análisis de difracción de rayos X (Figura 15 A) nos permiten confirmar que las cáscaras de huevo (sin calcinar) están constituidas por calcita (CaCO_3) [16]. Además podemos observar que tras el tratamiento de calcinación (850 °C, 3 h), el carbonato de calcio se ha descompuesto para dar lugar a la formación de CaO. No se aprecian diferencias entre los difractogramas de las diferentes muestras. En la Figura 15 B se muestran los resultados de CO_2 -TPD para los óxidos de calcio obtenidos por calcinación de los 3 tipos de huevos, resultando que son muy

parecidos. Están caracterizados por un único pico a alrededor de 440 °C que pone de manifiesto la presencia en los catalizadores de centros básicos fuertes [23]. Desde el punto de vista cuantitativo, la basicidad se sitúa entre 0,040 mmol/g del sólido procedente de la cáscara de los huevos de gallina *H_comercial* y 0,052 mmol/g de *H_campero*. El sólido procedente de la cáscara de los huevos de codorniz adopta un valor aproximadamente intermedio de 0,044 mmol/g. En los ensayos realizados con los indicadores de Hammett, se encontró que tras la calcinación, los catalizadores consiguen virar únicamente la fenolftaleína ($pK_{BH} = 9,3$), sin apreciarse diferencias entre los distintos sólidos sintetizados.

Tampoco se encontraron diferencias significativas en las propiedades texturales de los sólidos tal y como se muestra en la Tabla 4. Son sólidos que presentan muy baja porosidad en origen ($CaCO_3$) [22,23] y que, al calcinar (3 h, 850 °C), sufren modificaciones que siguen dejando tanto a la superficie específica como al volumen de poros en valores muy pequeños característicos de sólidos no porosos.

Tabla 2. Propiedades texturales de los sólidos estudiados.

Muestra		S_{BET} (m ² /g)		V_{poro} (cm ³ /g)	
		Sin calcinar	Calcinado	Sin calcinar	Calcinado
H_cocido	300 μm	6	4	0,005	0,005
	50 μm	2	2	0,006	0,002
H_crudo		1	2	0,001	0,003
H_molinillo		3	2	0,001	0,003
H_campero		1	3	0,001	0,005
H_codorniz		2	4	0,002	0,006

Podemos concluir a la vista del conjunto de resultados presentados que no existen diferencias entre las propiedades y el comportamiento catalítico en la metanolisis de triglicéridos del CaO obtenido de las cáscaras de los huevos de gallina o codorniz. Tampoco surgen diferencias con distintos procesados físicos de las cáscaras antes de su calcinación. La necesidad de tener que calcinar a una temperatura elevada (850 °C) para que se desarrolle una actividad catalítica de cierto interés contribuye a homogeneizar las propiedades, en especial las texturales, y probablemente esté en la base de la escasa o nula influencia de las variables que se han considerado en esta parte del estudio.

4.5 REPRODUCIBILIDAD DE LOS TESTS CATALÍTICOS

Igual que en el caso del CaO de origen comercial, los sólidos obtenidos por calcinación de las cáscaras de huevo se carbonatan con facilidad, lo que provoca una falta de reproducibilidad en los resultados de los ensayos catalíticos si las muestras no se preservan adecuadamente del contacto con la atmósfera.

Tras la calcinación, es preciso añadir rápidamente el catalizador al reactor minimizando su exposición a la atmósfera. La transferencia se realiza con el sólido aún caliente, sacándolo de la mufla cuando la temperatura es superior a 350 °C. Esta temperatura se ha podido establecer después de numerosos ensayos realizados durante la puesta a punto de los procedimientos experimentales. En la Figura 16 se muestra cómo afecta el medio sobre el que se recoge el catalizador a su posterior comportamiento. Se distingue entre añadir el CaO al aceite, al metanol, o a la mezcla de ambos reactivos de la reacción de metanolisis. Como se puede observar, los resultados son llamativamente diferentes, de manera que si el catalizador una vez activado se vierte sobre el aceite y a continuación se añade el alcohol, se obtiene una conversión muy inferior a si el catalizador se vierte sobre un líquido que ya contiene el alcohol, ya sea solo metanol, o el metanol y el aceite. Este efecto se encuentra también recogido en la bibliografía; López Granados *et al.* observaron una pasivación del catalizador al ponerlo en

contacto con el aceite, que no ocurría en el caso de preservarlo en metanol [26]. Al parecer, el aceite podría ser un agente protector tan eficaz que incluso dificultara el acceso del metanol a los centros activos, lo que termina perjudicando el desarrollo de la reacción. Por el contrario, si el metanol está presente cuando se añade el CaO activado, es probable que se forme metóxido cálcico que sería la especie activa de la reacción [27], con el resultado de obtener una buena actividad catalítica. Sin embargo, la evolución de los productos intermedios no se ve afectada por la forma de llevar a cabo el inicio de la reacción (Figura 16 B).

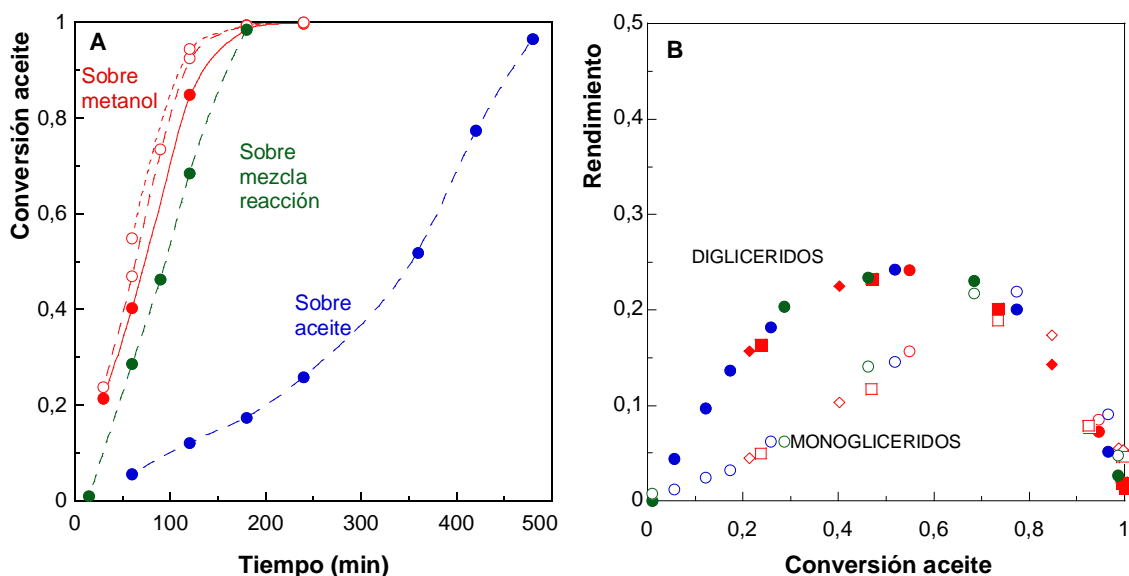


Figura 16. Efecto de la adición del CaO una vez activado sobre los medios que se indica sobre: A) La evolución de la conversión; B) La evolución de los rendimientos a los productos intermedios. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite 12: 1; 2 % de catalizador y 60 °C.

Un estudio de A. Kawashima *et al.* [14] indica que el contacto con metanol podría producir la activación del catalizador. La Figura 17 muestra que sólidos que han estado expuestos a la atmósfera hasta 30 días (símbolos rellenos) se reactivan tras ponerlos en contacto con metanol durante 1 h a temperatura ambiente y bajo agitación magnética (símbolos huecos).

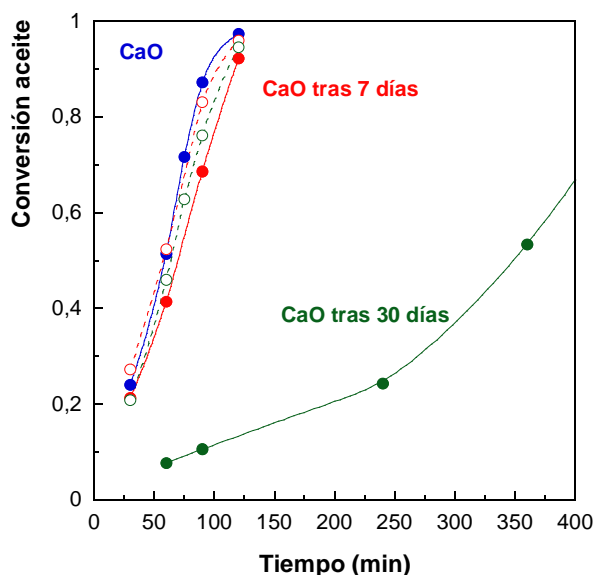


Figura 17. Evolución de la conversión de la reacción de metanolisis catalizada por CaO recién calcinado (en azul) o transcurrido distintos periodos de tiempo (símbolos rellenos) y tras someter el catalizador tras 30 días a una reactivación en contacto con metanol (símbolos huecos). Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite 12: 1; 2 % de catalizador y 60 °C.

Se puede observar que el catalizador recién activado es el que presenta la mayor actividad catalítica. Conforme transcurre el tiempo tras la calcinación, conservando el sólido protegido de la atmósfera, se va desactivando por los fenómenos ya mencionados en el apartado 4.3 de carbonatación e hidratación de la superficie. La actividad decrece de forma muy acusada pasados 30 días desde la calcinación. Si se pone en contacto el sólido con metanol, se produce una gran recuperación de la actividad del catalizador, lo que podría relacionarse con la capacidad del metanol de eliminar de la superficie del catalizador los carbonatos e hidróxidos superficiales.

En la Figura 18 A se presenta el comportamiento del CaO durante 5 ciclos consecutivos de reacción, recuperación y reutilización. Tras finalizar la reacción, se filtra el contenido del reactor con el fin de recuperar el sólido, tras lo cual se lava abundantemente con THF y se seca a 65 °C, durante 10-12 h. Se puede observar que la actividad del sólido es estable bajo las

condiciones de reacción debido a que puede ser sometido hasta a 5 ciclos de reutilización sin pérdida aparente de actividad catalítica, lo que es un resultado muy positivo, y concuerda con resultados de Kouzu *et al.* [28,29] al emplear CaO como catalizador de metanolisis de triglicéridos. La diferencia entre la forma de las curvas de actividad correspondientes al CaO original y a los sólidos recuperados se debe a que estos últimos no consisten en CaO sino en gliceróxido de calcio (ver apartado 4.3). Por lo que se refiere al rendimiento a los productos intermedios de reacción (Figura 18 B), se observa como el CaO original conduce a unos rendimientos ligeramente mayores, sobre todo de monoglicéridos, lo que apunta a diferencias de velocidad de las etapas de la transesterificación cuando el catalizador es CaO o gliceróxido de Ca, como también se comentó en el apartado 4.3 de este Capítulo. El rendimiento a monoglicéridos con CaO llega a alcanzar valores del 20 % para el 80 % de conversión de aceite en comparación con el 13 % en el caso de la reacción llevada a cabo con el catalizador recuperado, es decir, con el gliceróxido.

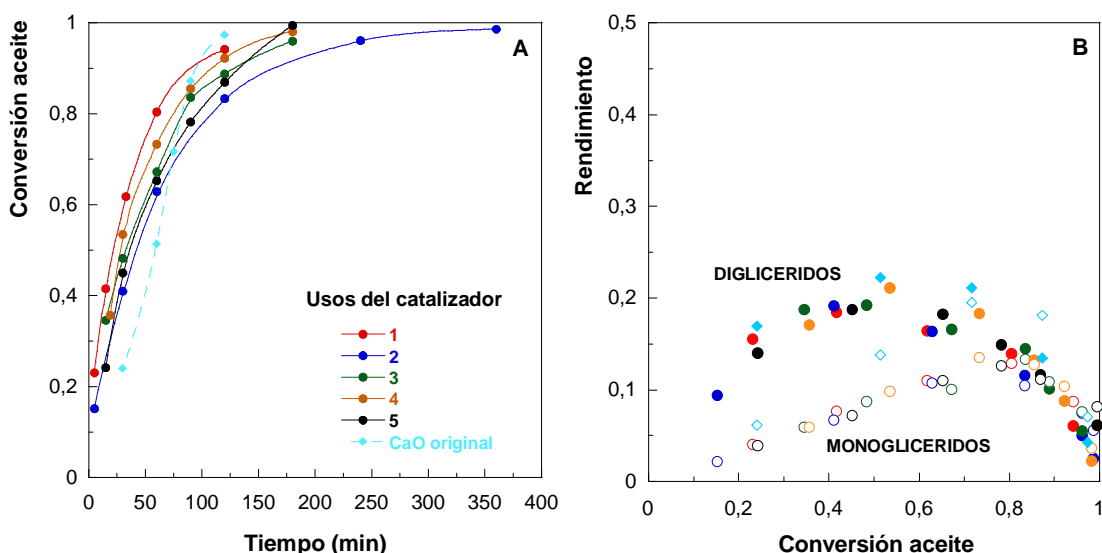


Figura 18. Comportamiento del catalizador en ciclos de reutilización durante la metanolisis de aceite de girasol. A) Evolución de la de conversión; B) Evolución de los rendimientos a los productos intermedios. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite 12: 1; 2 % de catalizador y 60 °C.

4.6 CATALIZADORES DE Ca SOPORTADOS SOBRE ÓXIDO DE CERIO

Una vez estudiado el comportamiento en la metanolisis de triglicéridos del CaO en forma de catalizador másico, se va a pasar a considerar catalizadores de CaO soportados, fundamentalmente como paso previo a la preparación de catalizadores estructurados. Se prepararon catalizadores de Ca soportado mediante impregnación húmeda con una sal de este metal. Se utilizaron soportes convencionales como alúmina Spheralite 505 (Procotalyse) y sílice Aerolyst 350 (Degussa). Dada su naturaleza básica, también se consideró como soporte óxido de cerio, tanto comercial (Cerium oxide powder, 99.995 %, Sigma Aldrich) como sintetizado en el laboratorio empleando los siguientes métodos:

- i) Se trató nitrato de cerio con NH_4OH como agente precipitante a 90°C manteniendo el pH en el intervalo 8-8,5 y a continuación, el sólido obtenido se envejeció durante 3-4 h. Tras el correspondiente lavado y secado se calcinó a 700°C durante 5 h. A éste soporte se le denominó *Ceria_precipitada*.
- ii) De acuerdo al método de la descomposición de los citratos metálicos, tras la disolución de nitrato de cerio y ácido cítrico a 70°C , el líquido se somete a evaporación a presión reducida, secado y calcinación a 700°C durante 5 h. A este soporte se le denominó *Ceria_citratos*.

La impregnación de los distintos soportes (precalcinados 5 h a 700°C) se llevó a cabo por el método de humedad incipiente. Se prepararon disoluciones con la cantidad adecuada de la sal precursora, bien $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ necesaria para lograr un contenido de CaO del 10 % en peso en el catalizador final, en un volumen de agua conforme al volumen de poros al agua de cada soporte. Tras secar a 100°C durante 12 h, los materiales se almacenaron. En todos los casos se realizó la calcinación del catalizador durante 5 h a 700°C previamente al ensayo catalítico.

En la Tabla 5, se incluyen los valores determinados para las principales propiedades texturales de los diferentes soportes.

Tabla 3. Propiedades de los soportes empleados en la preparación de los catalizadores de Ca.

Muestra	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{poro}}, \text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{poro al agua}}, \text{cm}^3/\text{g}$
Alúmina comercial	197	0,381	0,6
Sílice comercial	110	0,607	1,1
Ceria comercial	5	0,027	0,1
Ceria_precipitada	13	0,107	0,3
Ceria_citratos	13	0,076	0,3

Como se observa en la Tabla, la alúmina y la sílice son los materiales que mejores propiedades poseen para realizar la impregnación. El óxido de cerio comercial apenas presenta porosidad, mientras que sus homólogos sintéticos presentan un volumen de poro reducido pero superior al del material comercial.

Previamente a la realización de la caracterización de los materiales preparados se realizó un ensayo exploratorio sobre su posible interés como catalizadores de síntesis de biodiésel. En la Figura 19 se muestran las conversiones de aceite obtenidas tras 3 h de reacción de metanolisis en las condiciones estándar con los catalizadores Ca/CeO₂, y tras 6 h de reacción con los catalizadores Ca/Al₂O₃ y Ca/SiO₂. A consecuencia de estos resultados se descartaron la alúmina y la sílice como soportes del calcio debido a su baja actividad, con conversiones de aceite inferiores al 15 % tras 6 h de reacción. A consecuencia de las elevadas temperaturas de activación que son necesarias y del comportamiento previsiblemente ácido de estos soportes frente al Ca es muy probable que se formen aluminatos y silicatos de Ca que resultan inactivos en la reacción de metanolisis. En el trabajo de Pasupulety *et al.* [30] se estudia la influencia de

la naturaleza del soporte en la actividad del catalizador de Ca, observando que una alúmina ácida daba lugar a catalizadores menos activos que en el caso del soporte de alúmina neutra y básica. En los trabajos de Witoon *et al.* [31] y Albuquerque *et al.* [32] se recogen resultados similares para catalizadores de CaO soportados en sílice, consiguiendo muy bajos rendimientos a biodiésel, en torno al 10 % tras 6 h de reacción de metanolisis (bajo condiciones de reacción similares a las de este estudio).

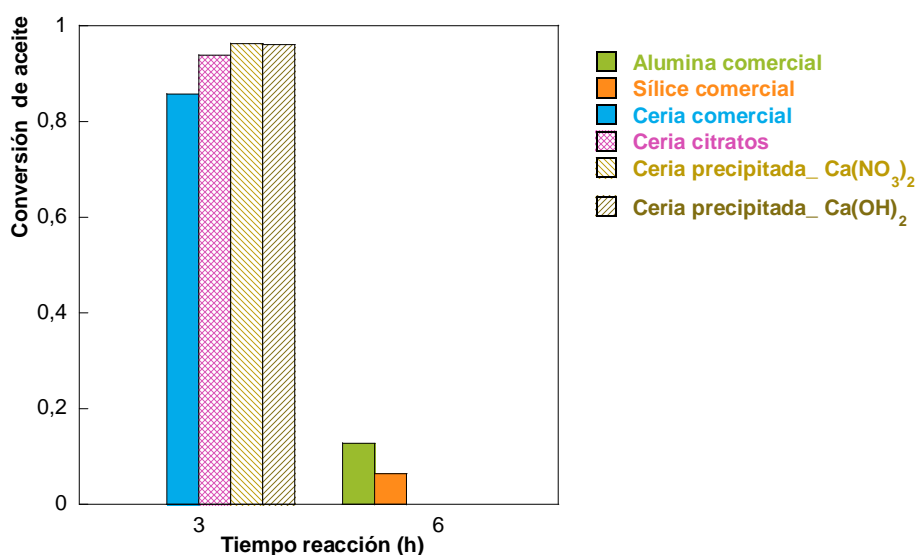


Figura 19. Conversión de aceite durante la metanolisis de aceite de girasol con catalizadores de Ca soportado sobre los materiales indicados. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite 12: 1; 2 % de catalizador y 60 °C.

Por lo que respecta a los catalizadores Ca/CeO₂, las conversiones tras 3 h de reacción se encuentran aproximadamente entre el 85 % obtenido al emplear el CeO₂ comercial y el 95 % obtenido con la *Ceria_precipitada*. Los resultados son notoriamente mejores que los proporcionados por los catalizadores Ca/Al₂O₃ y Ca/SiO₂ aunque están lejos de los proporcionados por CaO másico. En la Figura 18 se puede observar que este catalizador proporciona un 97 % de conversión tras 2 h de reacción. Hay que destacar que el catalizador soportado contiene una carga nominal de CaO del 10 % frente al 100 % del catalizador másico, pero aun así, el bastante peor comportamiento de Ca/CeO₂ sugiere que no ha habido éxito en

la dispersión del material catalíticamente activo. Hay que indicar que el CeO_2 no resultó activo en la metanolisis de aceite de girasol.

Se recuperaron los catalizadores y se ensayó un segundo ciclo de reacción. Ninguno de los catalizadores recuperados mostró actividad en la metanolisis tras 4 h de reacción, motivo por el que se abandonó esta línea de trabajo sobre Ca soportado.

4.7 CATALIZADORES A BASE DE ÓXIDOS DE Ca y Ce

Se comprobó que la falta de estabilidad de los catalizadores de Ca soportados se debía a la pérdida de la fase activa por lixiviación en el medio de reacción. En un intento de mejorar el comportamiento del sistema Ca-Ce en la metanolisis y atendiendo a algunas referencias bibliográficas se intentaron sintetizar óxidos mixtos Ca-Ce. Se realizaron 3 tipos de síntesis:

- i) Mezcla de óxidos mediante disolución y calcinación de sales de calcio y cerio [33]: se disolvieron sales precursoras de ambos metales, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, en las proporciones adecuadas para conseguir un contenido final del 10 % de CaO, y se mantuvieron en agitación durante 5 h. Posteriormente se evaporó el agua y los sólidos se secaron a 100 °C, 12 h. Finalmente se calcinaron a 700 °C durante 5 h. A estos sólidos se les denominó *MO_700 °C*.
- ii) Reacción en estado sólido [34]: se mezclan las sales de calcio y cerio (nitratos) en un mortero y se calcinan a 1050 °C durante 4 h. Se prepararon 2 series:
 - *MO10_1050 °C*: contenido final de CaO del 10 % (relación Ca/Ce, 34:66).
 - *MO50_1050 °C*: relación equimolar Ca-Ce.

- iii) Mezclas de óxidos por el método de los citratos [35]. En colaboración con el grupo del Prof. Mario Montes, de la Facultad de Química de San Sebastián (UPV/EHU), se sintetizaron distintos sólidos por el método de citratos, variando el contenido de calcio en la preparación, entre 0 (CeO₂_cit) y 100 % (CaO_cit): $x\text{CaCe_cit}$. donde x es el porcentaje final de CaO en el catalizador.

En la siguiente Tabla se recogen las propiedades texturales de los sólidos preparados:

Tabla 4. Propiedades texturales y contenido en CaO en los óxidos Ca-Ce estudiados.

Muestra	Contenido CaO, %	S _{BET} , m ² /g	V _{poro} , cm ³ /g
MO_700 °C	10	40	0,234
MO10_1050 °C	10	2	0,002
MO50_1050 °C	25	2	0,001
CaO_cit	100	24	0,22
5CaCe_cit	5	22	0,14
10CaCe_cit	10	26	0,14
20CaCe_cit	20	15	0,12
CeO ₂ _cit	0	14	0,09

Como se puede apreciar, los sólidos calcinados a altas temperaturas (1050 °C) presentan muy baja superficie específica, mientras que las síntesis por el método de los citratos y con temperaturas de calcinación inferiores dan lugar a sólidos con valores de superficie entre 15-40 m²/g, y también con mayores volúmenes de poro.

En la Figura 20 se muestran los análisis de DRX donde se pueden observar bien definidas las señales características de los óxidos de calcio (32.3, 37.5, 54, 64.4, 67.5 y 80 °) y de cerio (28, 33, 47.5, 56.4, 59, 69.4, 76.7 y 79 °).

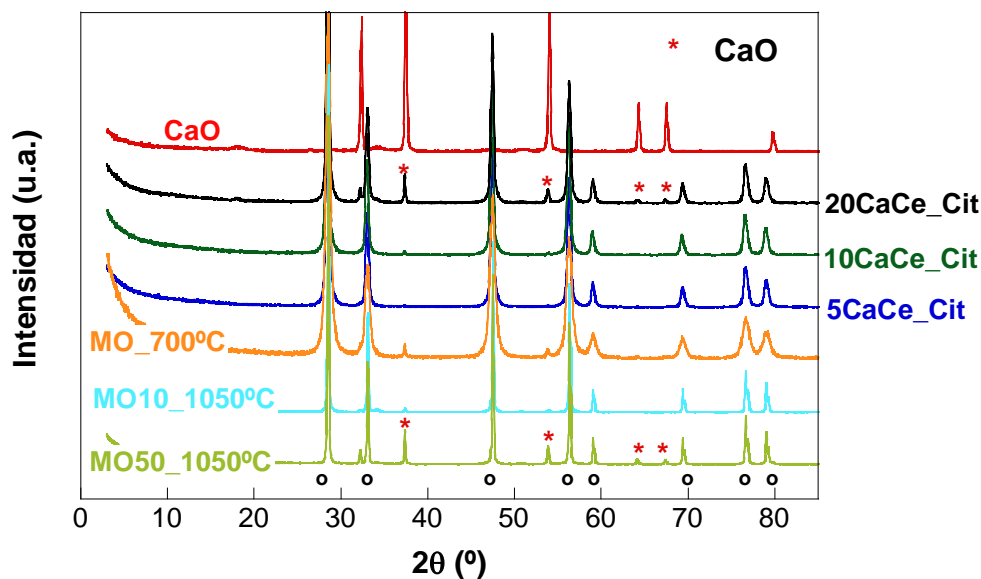


Figura 20. Difractogramas de rayos X de los compuestos Ca-Ce.

Se realizaron los ensayos de actividad con los distintos catalizadores encontrándose que los calcinados a 1050 °C y el CeO_2 preparado por el método citratos resultaron inactivos. Respecto al resto de catalizadores, se observó una disminución de la actividad conforme disminuye el contenido en CaO del catalizador final en la serie de sólidos sintetizados por el método de los citratos (Figura 21). En la Figura, junto a los datos obtenidos en primer uso se incluyen los resultados tras la recuperación y reutilización del material.

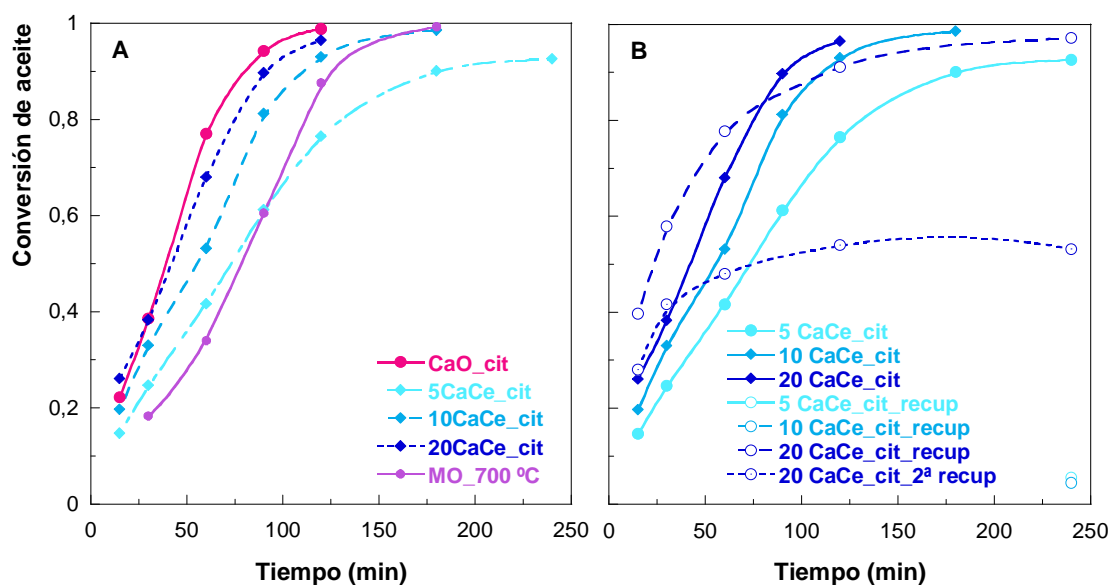


Figura 21. A) Evolución de la conversión de aceite con el tiempo de reacción para los catalizadores calcio-cerio que han mostrado actividad. B) Segundo ciclo de reacción para los catalizadores indicados. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite 12: 1; 2 % de catalizador y 60 °C.

Sólo el catalizador con 20 % de calcio resultó activo en el segundo ciclo de reacción. Además, la curva de actividad que presenta es similar a la obtenida en el caso de reacciones catalizadas por gliceroxido de calcio. Se realizó un nuevo ciclo de reacción y se observó una disminución importante de la actividad del sólido, probablemente debido a lixiviación del calcio contenido en el catalizador como se explicará en la siguiente sección.

Se puede concluir que no se ha logrado sintetizar un óxido mixto Ca-Ce más estable frente al medio de reacción. Lo más probable a la vista de los DRX y los resultados catalíticos es que ambos metales se encuentren como óxidos segregados.

4.8 ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES

Se han realizado medidas del contenido en calcio a través de Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) en la fase biodiésel, y mediante valoración complexométrica con $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ en la fase glicerol, tras eliminar el metanol presente por evaporación en un rotavapor. En los casos en los que no hubo reacción se midió también la presencia de calcio en la fase lipídica (mayoritariamente aceite) recogida tras el tiempo de reacción correspondiente, mediante digestión ácida y posterior ICP [36].

Con estas medidas del calcio presente en la fase lipídica y en la fase alcohólica se ha querido evaluar la posible lixiviación del Ca en los diferentes ciclos de recuperación y reutilización de los catalizadores. Para ello, al finalizar la reacción se separa el catalizador del medio de reacción mediante filtración y después se decanta el filtrado logrando la separación de las dos fases constituyentes de la reacción: una lipídica formada por biodiésel principalmente, y otra alcohólica consistente en una mezcla de metanol y el glicerol formado en la reacción.

Se puede observar en la Figura 22A, que el Ca disuelto en la fase alcohólica usando como catalizador CaO procedente de la calcinación de cáscaras de huevo bajo condiciones estándar de reacción alcanza valores de entre 6000 y 2000 ppm mientras que en la fase biodiésel, se miden concentraciones de calcio 10 veces menores, entre 800 y 100 ppm. El contenido en calcio del biodiésel se reduce considerablemente de 800 a 17 ppm tras un solo lavado con agua desionizada templada. A la vista de estos datos, se aprecia que el primer uso del catalizador es el que da lugar a productos de reacción con mayores contenido en calcio. Es en este primer uso donde se produce la reacción entre el CaO introducido como catalizador y el glicerol formado durante la reacción para dar lugar al gliceróxido de Ca. Estos resultados coinciden con los encontrados en bibliografía [37]. En la Figura 22 B se puede observar que en torno al 10-15 % del calcio total se extrae al medio de reacción.

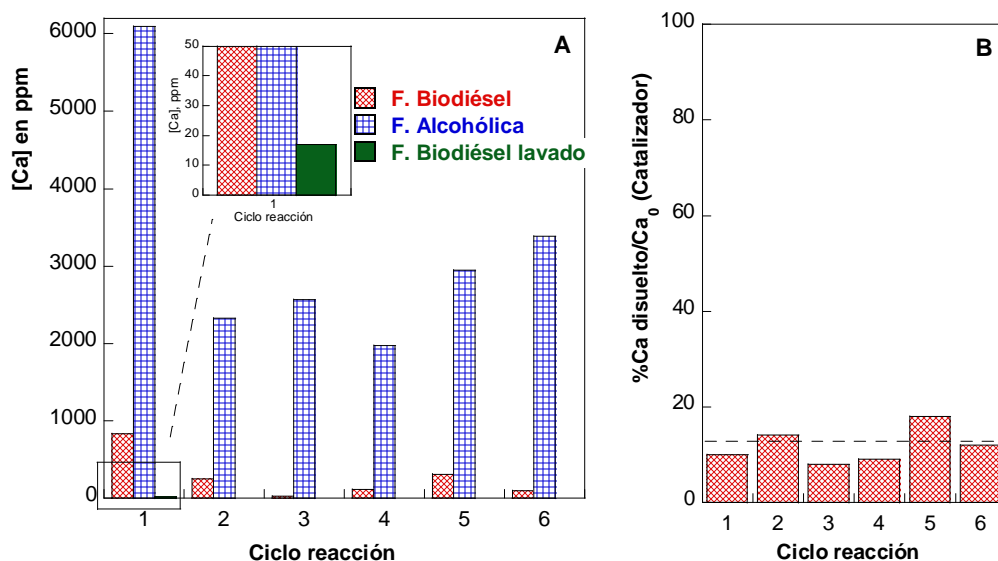


Figura 22. A) Contenido en calcio en las fases presentes en los ciclos de reutilización del catalizador. B) Relación entre el calcio lixiviado y el total utilizado en la reacción. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite 12: 1; 2 % de catalizador y 60 °C.

En la Figura 23 se recoge de forma similar los análisis de Ca solubilizado, pero en este caso para los catalizadores constituidos por mezclas de óxidos Ca-Ce preparados por el método de los citratos según se ha descrito en el apartado 4.7. Como se puede observar, a mayor contenido de calcio en el catalizador, mayor es la concentración de calcio en el biodiésel, resultado que concuerda con la literatura [37]. Si se realiza el cálculo teniendo en cuenta el calcio presente en el catalizador empleado, se observa que los valores no difieren mucho entre sí, encontrando que se disuelve en torno al 5-10 % del Ca cargado al reactor. Estos resultados indican que no se ha logrado una eficaz asociación calcio-cerio que reduzca el problema de la lixiviación. Puna *et al.* [38] encontraron que Li incorporado al CaO no sólo no mejoraba la estabilidad del catalizador sino que incluso daba lugar a mayores valores de calcio en los productos finales de reacción.

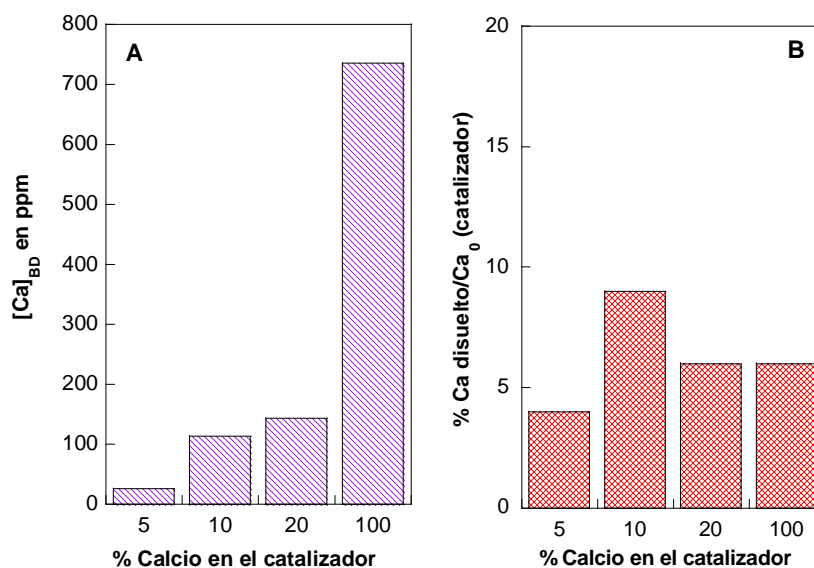


Figura 23. A) Contenido en calcio en la fase biodiésel en las reacciones catalizadas por óxidos Ca-Ce. B) Relación entre el calcio lixiviado y el total utilizado en la reacción. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite 12: 1; 2 % de catalizador y 60 °C.

Por lo que respecta al gliceróxido de Ca, se ha barajado la hipótesis de que la falta de estabilidad con resultado de incorporación de Ca a los productos de la reacción se deba a una reacción incompleta, de modo que el sólido pueda contener CaO sin reaccionar, más fácil de incorporar al medio de reacción. Para comprobar esta hipótesis se diseñaron dos experimentos de lavado: empleando agua desionizada y otro en el que se utilizó metanol. Se realizaron hasta 3 etapas de lavado, sometiendo al sólido a 1 h de contacto con el líquido bajo agitación constante, y tras cada una de ellas se filtró y recuperó el sólido. Se decidió realizar estos ensayos también con el glicerolato de calcio. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 24 para cada etapa de lavado.

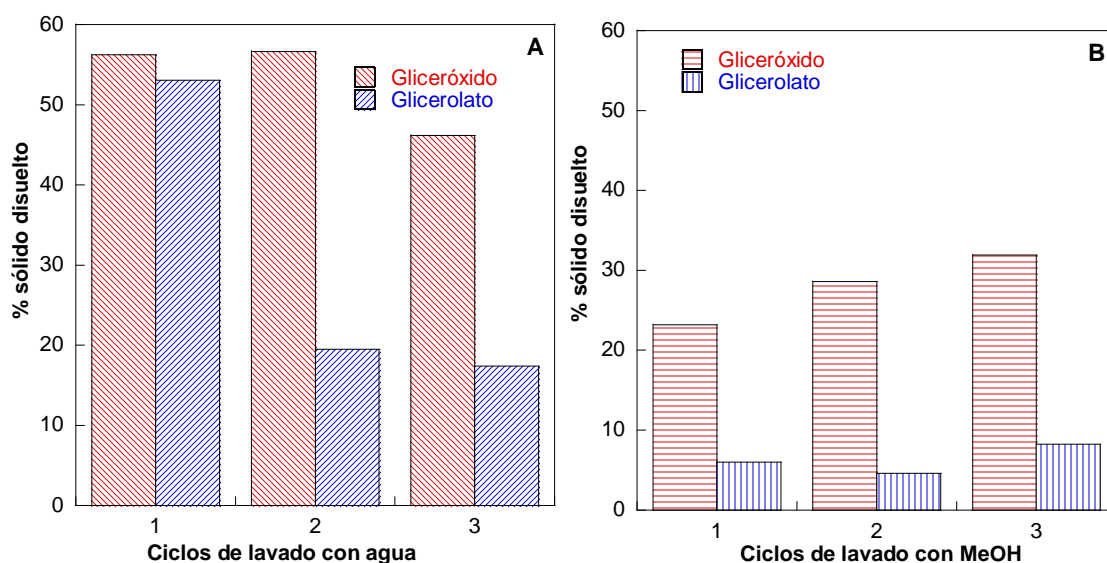


Figura 24. Sólido disuelto tras etapas de lavado consecutivas con agua (A) y con metanol (B).

Se observa que tras 1 h en agua, ambos sólidos se disuelven en gran proporción en la primera etapa, alrededor del 50 % del sólido inicial (Figura 24 A). En el caso del gliceróxido, las siguientes etapas siguen disolviendo en gran medida el catalizador, llegándose a recuperar al final del experimento, tan sólo un 10 % de la masa inicial. En el caso del glicerolato, la solubilización disminuye en las siguientes etapas, recuperando finalmente un 30 % de la masa inicial. Estos resultados coinciden con otros encontrados en bibliografía, como por ejemplo los obtenidos por Reinoso *et al.* [39]. Estos autores observaron una descomposición del catalizador tras poner en contacto glicerolato de zinc con agua. Obviamente, el agua no es un buen agente de lavado de estos materiales ya que se disuelven.

Al realizarse el lavado con metanol (Figura 24 B) se observa que la proporción de catalizador disuelta es menor, en torno al 25-30 % en el caso del gliceróxido y sobre el 5 % en el glicerolato. En este caso también se recupera menos masa del gliceróxido de calcio, alrededor del 37 % respecto la masa inicial, en comparación con el glicerolato, un 82 % del sólido utilizado inicialmente.

Se ensayaron los distintos líquidos del lavado con metanol, sin añadir catalizador adicional, con el fin de comprobar si el Ca solubilizado era capaz de catalizar la reacción de transesterificación en contacto con aceite. Para ello, después del filtrado del sólido, se puso en contacto el alcohol recuperado con aceite en una relación de 12:1 y se llevó la reacción bajo agitación a 60 °C, durante 4 h. En la Figura 25 se muestran los resultados obtenidos tras lavar gliceróxido de Ca.

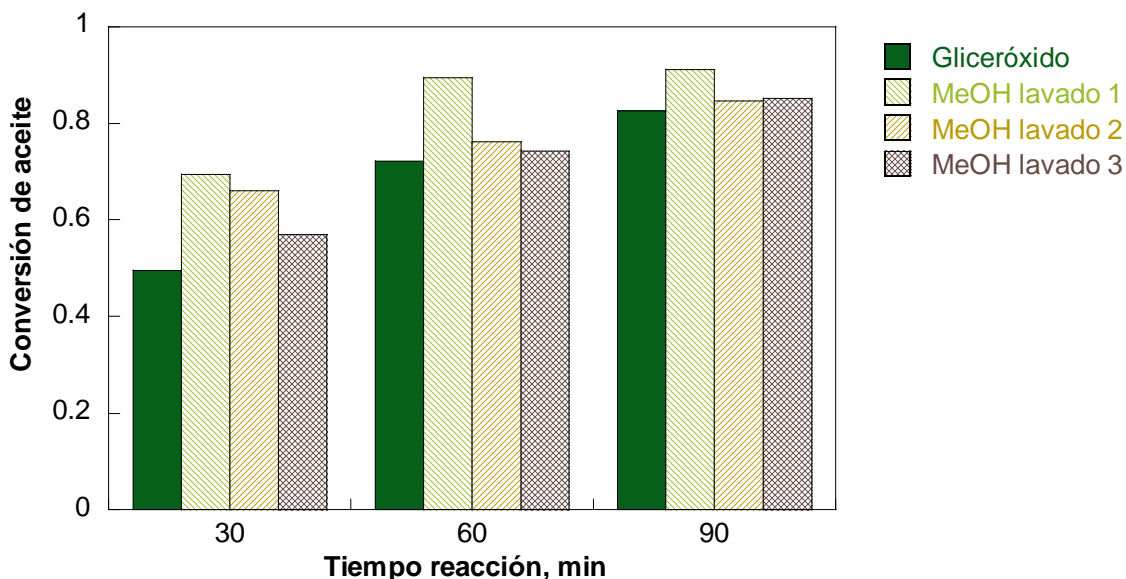


Figura 25. Evolución de la conversión de aceite con el tiempo de reacciones catalizadas por gliceróxido de calcio y el metanol empleado tras varios ciclos de lavado del gliceróxido.

Estos resultados son muy reveladores. El metanol empleado para lavar el gliceróxido es capaz de llevar el aceite a grados de conversión similares a cuando está presente el catalizador sólido en el medio de reacción. Y eso es posible con varios ciclos de lavado consecutivos. Esto sugiere que la reacción está teniendo lugar en gran medida por vía homogénea y explica los aparentemente buenos resultados de estabilidad del gliceróxido al mantener intacta la actividad tras 5 ciclos de reutilización (ver Figura 9 B). En realidad la estabilidad no es tal porque se está produciendo una disolución parcial del catalizador en cada uno de los ciclos. Kouzu *et al.* [12] han puesto de manifiesto que la actividad catalítica del gliceróxido de calcio

tiene una contribución homogénea significativa debido a su solubilidad en el metanol empleado en la reacción.

También es importante destacar que la solubilidad del glicerolato de Ca en metanol es mucho más baja que la del gliceróxido (Figura 24 B). De hecho el metanol empleado para lavar el glicerolato de Ca no resultó activo en la reacción de metanolisis.

Los sólidos lavados también se ensayaron en la reacción de metanolisis (Figura 26). Los sólidos lavados con agua resultaron prácticamente inactivos (20 % de conversión tras 6 h de reacción), mientras que los sólidos recuperados tras el lavado con metanol, presentan una actividad catalítica muy similar a la inicial.

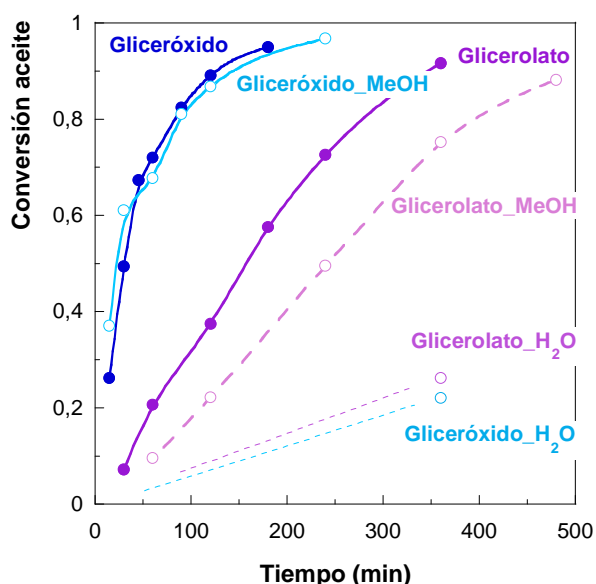


Figura 26. Evolución de la reacción de metanolisis catalizada por gliceróxido y glicerolato de Ca sintéticos después de haber sido lavados con agua o metanol. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite 12: 1; 2 % de catalizador y 60 °C.

Se han realizado análisis de difracción de rayos X para estudiar la composición de los sólidos tras los experimentos de lavado (Figuras 27 y 28).

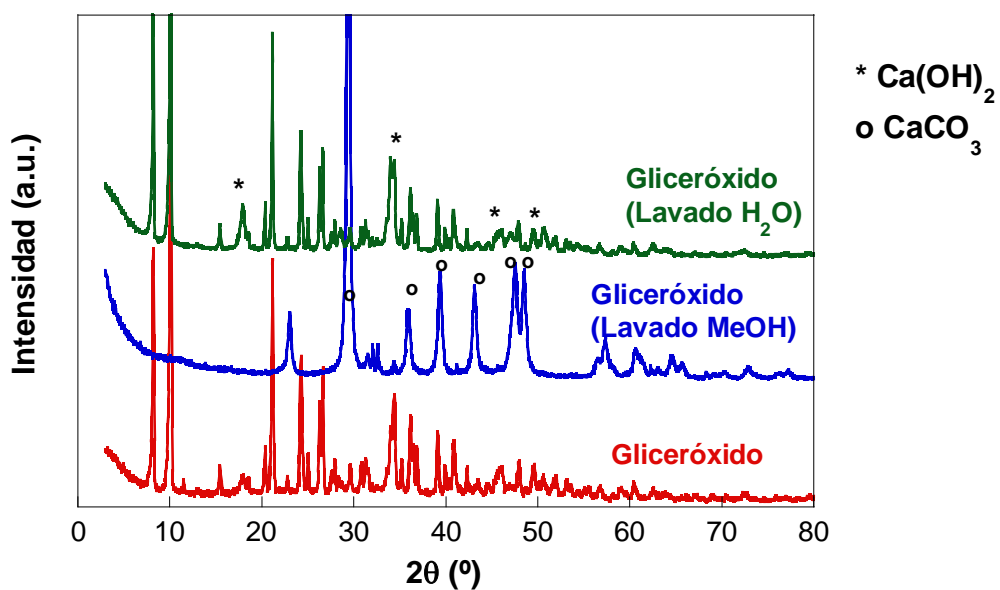


Figura 27. Difractogramas de rayos X de gliceróxido de Ca tras ser lavado con agua y metanol.

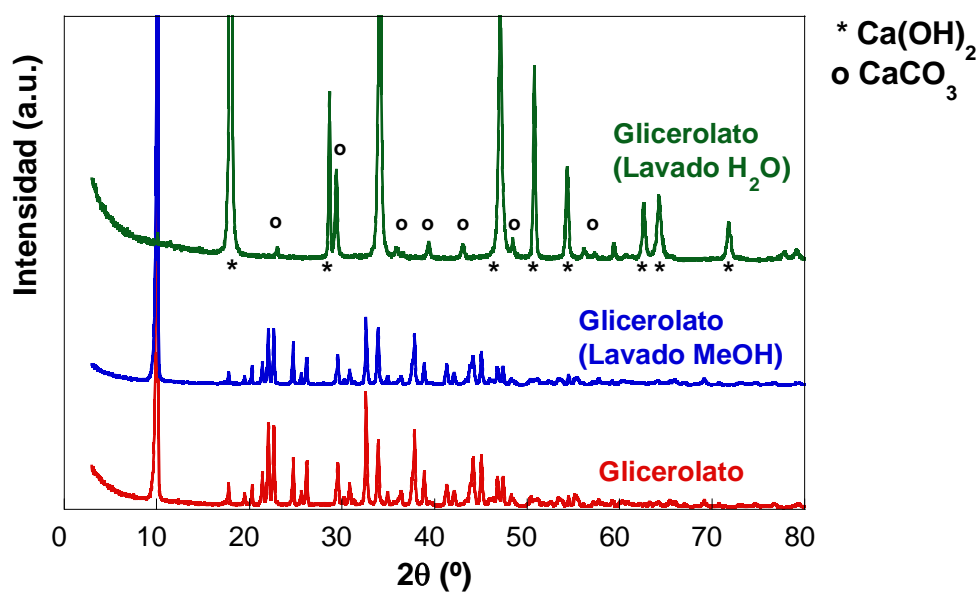


Figura 28. Difractogramas de rayos X de glicerolato de Ca tras ser lavado con agua y metanol.

Como se puede apreciar, el tratamiento de lavado en agua produce la alteración de los sólidos estudiados, apareciendo señales correspondientes a Ca(OH)_2 y CaCO_3 , lo que explicaría la disminución de actividad catalítica tras el lavado (Figura 26).

Además, en el caso del gliceróxido, el sólido también se modifica en contacto con metanol, dando lugar a unas señales que coinciden con las atribuidas en bibliografía al metóxido de calcio ($\text{Ca(OCH}_3)_2$) [12,18,40], mientras que el glicerolato se muestra más estable, puesto que no cambia su composición, aunque ambos sólidos siguen siendo activos.

Estos resultados permiten comprobar que el glicerolato de calcio es un buen catalizador para la transesterificación puesto que presenta unos valores aceptables de actividad catalítica en condiciones de reacción suaves, además de presentar una buena estabilidad, permitiendo su reutilización y dando lugar a unos compuestos finales más limpios en comparación con el gliceróxido de calcio. Este último, presenta mayor actividad aunque da lugar a valores de calcio en el biodiesel muy elevados debido a una escasa estabilidad en el medio de reacción.

4.9 CONCLUSIONES

La catálisis heterogénea tiene un gran potencial para introducir mejoras importantes en el proceso de síntesis de biodiésel que conducirían a un sensible abaratamiento de los costes de producción y reducción de la generación aguas residuales. Sin embargo, existen dos retos, la baja actividad, pero sobre todo, la escasa estabilidad en el medio de reacción de los catalizadores heterogéneos, que aún no se han resuelto y que justifican el interés de esta línea de investigación.

El óxido de calcio es probablemente el material sobre el que existe un mayor número de publicaciones en la literatura que trata la síntesis de biodiésel con catalizadores heterogéneos. El análisis de la abundante y creciente literatura junto con los resultados de los primeros estudios con CaO realizados en nuestro grupo de investigación, dejaron patente que aún es

necesario profundizar en el conocimiento del comportamiento de este material como catalizador de transesterificación de ácidos grasos. En este capítulo, se ha intentado avanzar en esa dirección trabajando con una serie de materiales, bien comerciales o preparados en el laboratorio, mássicos y soportados, que nos han permitido extraer las siguientes conclusiones:

- La elevada sensibilidad del CaO al CO₂ y H₂O atmosféricos es probablemente la principal causa de la elevada diversidad de resultados, en ocasiones contradictorios, que existen en la literatura. Es necesario un estricto control de todas las etapas de los procedimientos experimentales para alcanzar una reproducibilidad adecuada de los resultados con el fin de poder extraer conclusiones fiables.
- En general, el CaO requiere una activación previa a su empleo como catalizador de síntesis de biodiésel. Ello es debido a la difícilmente evitable contaminación de su superficie con carbonato e hidróxido de calcio, que son mucho menos básicos que el CaO y que conducen por tanto a una pérdida de actividad. La activación se puede realizar mediante calcinación, proceso que, según nuestros resultados, requiere para ser efectivo una temperatura de al menos 850 °C. Esto constituye un inconveniente tanto desde el punto de vista operativo, como por la incompatibilidad de las condiciones de calcinación severas con estados de alta dispersión de fase catalíticamente activa.
- Durante el transcurso de la reacción de transesterificación, el CaO se transforma en gliceróxido de calcio (Ca(C₃H₇O₃)₂) por reacción con el glicerol que se va formando. Aún no se ha generalizado el reconocimiento de este importante hecho en la literatura científica. El gliceróxido de calcio es activo en la reacción de transesterificación pero también muy soluble en metanol de modo que lleva finalmente a la incorporación de Ca en los productos de reacción. Este compuesto parece ser el responsable de la falta de estabilidad del CaO en el medio de reacción y de que exista una muy importante contribución de catálisis homogénea en el proceso.

- En esta Tesis se ha investigado por primera vez al glicerolato de Ca ($\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)$) como posible catalizador heterogéneo para la síntesis de biodiésel. Este compuesto es, a diferencia del gliceróxido, ajeno al medio de reacción. Se puede sintetizar haciendo reaccionar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con glicerol. El sólido es activo en la síntesis de biodiésel y razonablemente estable. Constituye un buen candidato para el desarrollo de catalizadores heterogéneos de transesterificación.
- Los intentos de estabilizar el Ca en el medio de reacción mediante el empleo de soportes (alúmina, ceria y sílice) u óxidos mixtos (Ca-Ce) no han dado buenos resultados en este trabajo. En todos los casos, el catalizador, inicialmente activo, no se pudo reutilizar por pérdida de Ca mediante lixiviación al medio de reacción. Con la alúmina y la sílice, el catalizador ni siquiera resultó activo dada la reactividad del Ca hacia esos soportes a las temperaturas necesarias para la activación.
- Si bien estos resultados no cierran, evidentemente, las posibilidades de obtener un buen catalizador de Ca soportado para la síntesis de biodiésel, los resultados sugieren que las vías convencionales de preparación basadas en el empleo de sales precursoras para llevar finalmente el Ca a óxido de calcio quizá no sean las más apropiadas.
- Una posibilidad que puede resultar interesante explorar es la preparación de catalizadores soportados de glicerolato de calcio.

4.10 BIBLIOGRAFÍA

- [1] I. Reyero, G. Arzamendi, L.M. Gandía, Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts, *Chemical Engineering Research and Design* Doi: 10.1016/j.cherd.2013.11.017 (2013)
- [2] E.R. Sacia, S. Ramkumar, N. Phalak, L.S. Fan, Synthesis and Regeneration of Sustainable CaO Sorbents from Chicken Eggshells for Enhanced Carbon Dioxide Capture, *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* 1 (2013) 903-909.
- [3] G. Busca, Bases and Basic Materials in Chemical and Environmental Processes. Liquid versus Solid Basicity, *Chemical Reviews* 110 (2010) 2217-2249.
- [4] A. Navajas, I. Campo, G. Arzamendi, W.Y. Hernández, L.F. Bobadilla, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, L.M. Gandía, Synthesis of biodiesel from the methanolysis of sunflower oil using PURAL® Mg–Al hydrotalcites as catalyst precursors, *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010) 299-309.
- [5] I. Reyero, I. Velasco, O. Sanz, M. Montes, G. Arzamendi, L.M. Gandia, Structured catalysts based on Mg-Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel, *Catalysis Today* 216 (2013) 211-219.
- [6] G. Arzamendi, E. Arguiñarena, I. Campo, L.M. Gandía, Monitoring of biodiesel production: Simultaneous analysis of the transesterification products using size-exclusion chromatography, *Chemical Engineering Journal* 122 (2006) 31-40.
- [7] S. Gryglewicz, Alkaline-earth metal compounds as alcoholysis catalysts for ester oils synthesis, *Applied Catalysis A: General* 192 (2000) 23-28.
- [8] M.L. Granados, M.D.Z. Poves, D.M. Alonso, R. Mariscal, F.C. Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 317-326.
- [9] M. Kouzu, J.-s. Hidaka, Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review, *Fuel* 93 (2012) 1-12.
- [10] G. Arzamendi, E. Arguinarena, I. Campo, S. Zabala, L.M. Gandia, Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil, *Catalysis Today* 133-135 (2008) 305-313.
- [11] M. Kouzu, M. Tsunomori, S. Yamanaka, J. Hidaka, Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel, *Advanced Powder Technology* 21 (2010) 488-494.
- [12] M. Kouzu, J.-s. Hidaka, K. Wakabayashi, M. Tsunomori, Solid base catalysis of calcium glyceroxide for a reaction to convert vegetable oil into its methyl esters, *Applied Catalysis A: General* 390 (2010) 11-18.

- [13] K. Fujii, W. Kondo, Calcium Glyceroxides Formed in System of Calcium Oxide-Glycerol, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* 359 (1968) 296-&.
- [14] A. Kawashima, K. Matsubara, K. Honda, Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production, *Bioresource Technology* 100 (2009) 696-700.
- [15] J. Boro, L.J. Konwar, D. Deka, Transesterification of non edible feedstock with lithium incorporated egg shell derived CaO for biodiesel production, *Fuel Processing Technology* 122 (2014) 72-78.
- [16] J. Boro, D. Deka, A.J. Thakur, A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 904-910.
- [17] R.M. Taylor, P.G. Slade, G.L. Aldous, I.R. Wilding, O. Siddiqui, M.W. Whitehouse, Preparation and Properties of a Glycerolatocalcium Complex, *Australian Journal of Chemistry* 45 (1992) 1179-1185.
- [18] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, S. Yamanaka, J. Hidaka, Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol, *Applied Catalysis A: General* 334 (2008) 357-365.
- [19] L. León-Reina, A. Cabeza, J. Rius, P. Maireles-Torres, A.C. Alba-Rubio, M. López Granados, Structural and surface study of calcium glyceroxide, an active phase for biodiesel production under heterogeneous catalysis, *Journal of Catalysis* 300 (2013) 30-36.
- [20] Y.C. Sharma, B. Singh, J. Korstad, Application of an Efficient Nonconventional Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Synthesis from *Pongamia pinnata* Oil, *Energy & Fuels* 24 (2010) 3223-3231.
- [21] P. Khemthong, C. Luadthong, W. Nualpaeng, P. Changsuwan, P. Tongprem, N. Viriya-empikul, K. Faungnawakij, Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production, *Catalysis Today* 190 (2012) 112-116.
- [22] N. Viriya-empikul, P. Krasae, B. Puttasawat, B. Yoosuk, N. Chollacoop, K. Faungnawakij, Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts, *Bioresource Technology* 101 (2010) 3765-3767.
- [23] A. Navajas, T. Issariyakul, G. Arzamendi, L.M. Gandia, A.K. Dalai, Development of eggshell derived catalyst for transesterification of used cooking oil for biodiesel production, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 8 (2013) 742-748.
- [24] N. Viriya-empikul, P. Krasae, W. Nualpaeng, B. Yoosuk, K. Faungnawakij, Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes, *Fuel* 92 (2012) 239-244.

- [25] Y.B. Cho, G. Seo, High activity of acid-treated quail eggshell catalysts in the transesterification of palm oil with methanol, *Bioresource Technology* 101 (2010) 8515-8519.
- [26] M.L. Granados, D.M. Alonso, A.C. Alba-Rubio, R. Mariscal, M. Ojeda, P. Brettes, Transesterification of Triglycerides by CaO: Increase of the Reaction Rate by Biodiesel Addition, *Energy & Fuels* 23 (2009) 2259-2263.
- [27] V.G. Deshmane, Y.G. Adewuyi, Synthesis and kinetics of biodiesel formation via calcium methoxide base catalyzed transesterification reaction in the absence and presence of ultrasound, *Fuel* 107 (2013) 474-482.
- [28] M. Kouzu, S.-y. Yamanaka, J.-s. Hidaka, M. Tsunomori, Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol, *Applied Catalysis A: General* 355 (2009) 94-99.
- [29] M. Kouzu, J.-s. Hidaka, Y. Komichi, H. Nakano, M. Yamamoto, A process to transesterify vegetable oil with methanol in the presence of quick lime bit functioning as solid base catalyst, *Fuel* 88 (2009) 1983-1990.
- [30] N. Pasupulety, K. Gunda, Y. Liu, G.L. Rempel, F.T.T. Ng, Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al₂O₃ solid base catalysts, *Applied Catalysis A: General* 452 (2013) 189-202.
- [31] T. Witoon, S. Bumrungsalee, P. Vathavanichkul, S. Palitsakun, M. Saisriyoot, K. Faungnawakij, Biodiesel production from transesterification of palm oil with methanol over CaO supported on bimodal meso-macroporous silica catalyst, *Bioresource Technology* 156 (2014) 329-334.
- [32] M.C.G. Albuquerque, I. Jiménez-Urbistondo, J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr, P. Mairesles-Torres, CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions, *Applied Catalysis A: General* 334 (2008) 35-43.
- [33] X. Yu, Z. Wen, H. Li, S.-T. Tu, J. Yan, Transesterification of Pistacia chinensis oil for biodiesel catalyzed by CaO-CeO₂ mixed oxides, *Fuel* 90 (2011) 1868-1874.
- [34] A. Kawashima, K. Matsubara, K. Honda, Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production, *Bioresource Technology* 99 (2008) 3439-3443.
- [35] S. Samantaray, D.K. Pradhan, G. Hota, B.G. Mishra, Catalytic application of CeO₂-CaO nanocomposite oxide synthesized using amorphous citrate process toward the aqueous phase one pot synthesis of 2-amino-2-chromenes, *Chemical Engineering Journal* 193&194 (2012) 1-9.
- [36] C.C. A. Roca, M.L. Lorenzo, M.C. López, *Grasas y aceites* 51 (2000) 393-399.

- [37] K. Urasaki, S. Takagi, T. Mukoyama, J. Christopher, K. Urasaki, S. Kato, A. Yamasaki, T. Kojima, S. Satokawa, Effect of the kinds of alcohols on the structure and stability of calcium oxide catalyst in triolein transesterification reaction, *Applied Catalysis A: General* 411–412 (2012) 44-50.
- [38] J.F. Puna, J.o.F. Gomes, J.o.C. Bordado, M.J.N. Correia, A.P.S. Dias, Biodiesel production over lithium modified lime catalysts: Activity and deactivation, *Applied Catalysis A: General* 470 (2014) 451-457.
- [39] D.M. Reinoso, D.E. Damiani, G.M. Tonetto, Zinc carboxylic salts used as catalyst in the biodiesel synthesis by esterification and transesterification: Study of the stability in the reaction medium, *Applied Catalysis A: General* 449 (2012) 88-95.
- [40] M.L. Granados, D.M. Alonso, I. Sádaba, R. Mariscal, P. Ocón, Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 265-272.

CAPÍTULO 5

CATALIZADORES HETEROGÉNEOS BASADOS EN HIDROTALCITAS Mg-Al

5. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS BASADOS EN HIDROTALCITAS Mg-Al

ÍNDICE

5.1	INTRODUCCIÓN	189
5.2	CATALIZADORES DE HIDROTALCITA	190
5.3	CATALIZADORES ESTRUCTURADOS A BASE DE HIDROTALCITA	193
5.4	RECUPERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR	203
5.5	CONCLUSIONES	206
5.6	BIBLIOGRAFÍA	208

5.1 INTRODUCCIÓN

La hidrotalcita (HT) es un hidroxycarbonato de magnesio y aluminio con fórmula general $\text{Mg}_x\text{Al}_y(\text{OH})_{2(x+y)}(\text{CO}_3)_{y/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Consisten en dobles capas de hidróxidos, tipo brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), que contienen cationes M^{2+} y M^{3+} , normalmente Mg^{2+} y Al^{3+} , coordinados octaédricamente. Entre las capas se encuentran aniones A^{n-} (como el CO_3^{2-}) y moléculas de agua que compensan la carga positiva residual que aparece con la sustitución isomorfa de parte de los cationes divalentes por trivalentes. Se puede sintetizar una amplia variedad de sólidos tipo hidrotalcita conteniendo diferentes combinaciones de los iones M^{2+} , M^{3+} y A^{n-} . La calcinación de estos compuestos supone la descomposición de la estructura laminar, dando lugar a los óxidos mixtos correspondientes, produciéndose un aumento considerable de la superficie específica. Además, los sólidos generados presentan propiedades básicas asociadas a los centros básicos de Lewis consistentes en aniones óxido superficiales. Las hidrotalcitas se caracterizan además por el denominado “efecto memoria”, que consiste en que los materiales calcinados pueden recuperar la estructura laminar si se rehidratan o se ponen en contacto con otra fuente de aniones (carbonatos que surgen al contacto con CO_2). Tras la rehidratación, en una atmósfera libre de CO_2 , los aniones presentes en el espacio interlaminar son principalmente hidroxilos (OH^-), lo que conduce a un mayor carácter básico [1, 2].

Estos materiales se encuentran entre los más comúnmente considerados como posibles catalizadores heterogéneos para la síntesis de biodiésel. En el contexto de la presente tesis doctoral se ha realizado un trabajo de revisión bibliográfica sobre las hidrotalcitas como catalizadores y precursores de catalizador de transesterificación de triglicéridos al que se remite al lector para obtener información más completa [3].

Dentro de nuestro grupo de investigación existe experiencia previa con HTs Mg-Al como catalizadores de la metanolisis de aceites vegetales [1, 2]. En estos trabajos así como en la inmensa mayoría de los estudios sobre la síntesis de biodiésel con catalizadores heterogéneos, ya sean HTs o de otro tipo, los ensayos catalíticos se suelen realizar en reactores tanque

agitado tipo *slurry* en los que el catalizador, normalmente en forma de polvo, se mantiene en suspensión en el medio de reacción por medio de agitación mecánica o magnética. En estos dispositivos, la separación del catalizador una vez concluida la reacción es compleja y dificulta la operación en continuo. En el presente capítulo se ha estudiado el uso de hidrotalcitas de Mg y Al como catalizadores en suspensión en el medio de reacción, y se compara con la actividad cuando están soportadas sobre una estructura metálica de Fecralloy® del tipo monolito con canales longitudinales paralelos. El paso a reactores catalíticos monolíticos puede ser interesante porque son mejores hidrodinámicamente y evitan la necesidad de separación del catalizador del medio de reacción reduciendo así los costes de producción y la mejorando la calidad de los productos [4, 5], como se explica más detalladamente en la publicación de la que han sido objeto los resultados del presente Capítulo [6].

5.2 CATALIZADORES DE HIDROTALCITA

Las hidrotalcitas utilizadas en este trabajo se han sintetizado en colaboración con el grupo de investigación del Prof. Mario Montes, de la Universidad del País Vasco en San Sebastián. Los materiales se prepararon mediante coprecipitación a partir de los nitratos correspondientes, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, para conseguir sólidos que tuvieran una relación molar Mg/Al de 5:1. Los sólidos son sometidos a un proceso de lavado, envejecimiento y clásicamente de calcinación [6].

Conforme a nuestra experiencia, las hidrotalcitas Mg-Al no son catalíticamente activas en la reacción de síntesis de biodiésel en el estado en que resultan de la síntesis; tampoco es activo el óxido obtenido tras su calcinación, lo que se explica por carecer de centros con la suficiente fuerza básica [1, 2, 7]. Hemos encontrado que resulta necesario someter los óxidos obtenidos tras calcinación a temperatura moderada (500 °C) a un proceso de rehidratación durante el cual se regenera la estructura laminar pero se produce la sustitución de aniones de tipo CO_3^{2-}

por OH^- (más básicos) en el espacio interlaminar. En esta investigación se han estudiado distintos procedimientos de rehidratación con el fin de optimizar la activación de estos catalizadores. Se han empleado los siguientes códigos:

- **RH0:** corresponde a una rehidratación por inmersión en agua desionizada, llevando a continuación el sólido a sequedad por evaporación en condiciones moderadas.
- **RH1:** corresponde a una rehidratación con exceso de agua seguida de un filtrado por gravedad.
- **RH2:** corresponde a una rehidratación con exceso de agua y filtrado a vacío.

El hecho de utilizar un exceso de agua no origina un aumento en el porcentaje de rehidratación del sólido, situándose en todos los casos en una ganancia de peso de alrededor del 30 %. En la Figura 1 se resumen los resultados obtenidos en la reacción de transesterificación de aceite de girasol cuando estos sólidos se utilizan como catalizadores suspendidos en el medio de reacción en reactor tanque agitado. Las condiciones de reacción fueron: 60 °C, una relación molar metanol/aceite inicial 48:1 y 2 % en peso de catalizador referido a la masa de aceite. Para cada catalizador se han llevado a cabo una reacción y sus réplicas que se representan en el mismo color de símbolo.

Como se puede observar, la hidrotalcita calcinada no rehidratada (HT calc) presenta una actividad muy baja, es decir, los óxidos mixtos derivados de la calcinación de la hidrotalcita no son activos en la reacción de transesterificación, [1, 2, 7].

La hidrotalcita rehidratada en agua y llevada a sequedad, **RH0**, es la más activa, probablemente debido a que la manipulación es menos prolongada por lo que se reduce el tiempo de exposición a la atmósfera que, conlleva el riesgo de carbonatación y pérdida de actividad.

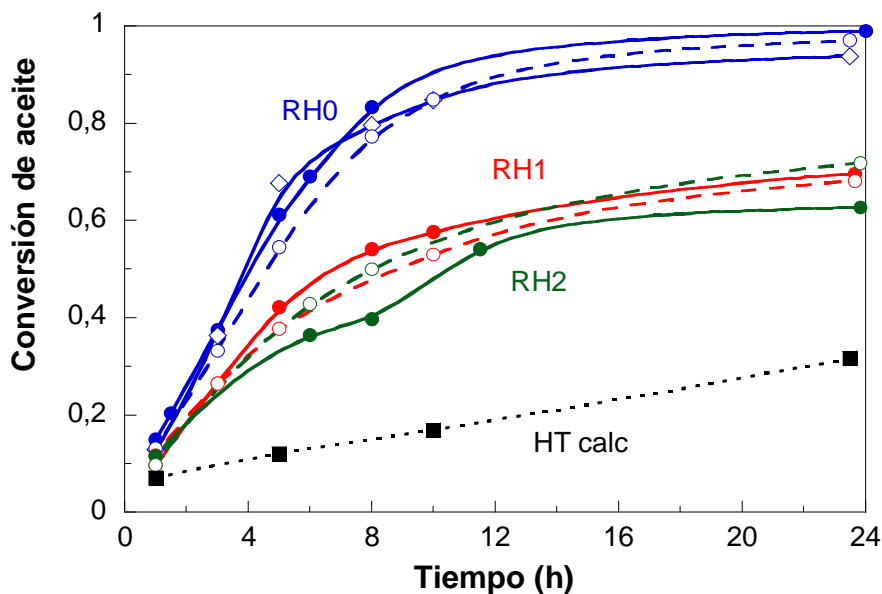


Figura 1. Influencia del tipo de rehidratación del sólido calcinado (HT calc): RH0 (sin filtrar), RH1 (filtración por gravedad), RH2 (filtración a vacío) en la conversión de aceite de girasol durante la metanolisis de aceite de girasol. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite 48: 1; 2 % de catalizador y 60 °C.

Con el procedimiento **RH0** es importante no prolongar innecesariamente la evaporación, no solo para limitar la carbonatación, sino para evitar un sobrecalentamiento del sólido una vez seco que pudiera deshidratarlo. Los procesos que implican filtración, **RH1** y **RH2**, son más lentos con lo que se propicia la pérdida de actividad que se observa en la Figura 1.

Los resultados de actividad catalítica se han podido correlacionar con las propiedades básicas de los materiales por medio de medidas de la fuerza básica mediante CO_2 -TPD, técnicas basadas en el uso de indicadores de Hammett y DRIFTS de metanol adsorbido [2, 6], que indican que las muestras rehidratadas tienen una fuerza básica superior a la de las HTs originales, y los sólidos resultantes de la calcinación.

5.3 CATALIZADORES ESTRUCTURADOS A BASE DE HIDROTALCITA

A continuación se abordó la preparación de catalizadores estructurados considerando hidrotalcita Mg-Al como fase activa. Los soportes estructurados consistieron en monolitos metálicos como los que se muestran en la Figura 2. Se prepararon suspensiones de hidrotalcita y el recubrimiento de los soportes se realizó por el método de washcoating [8].

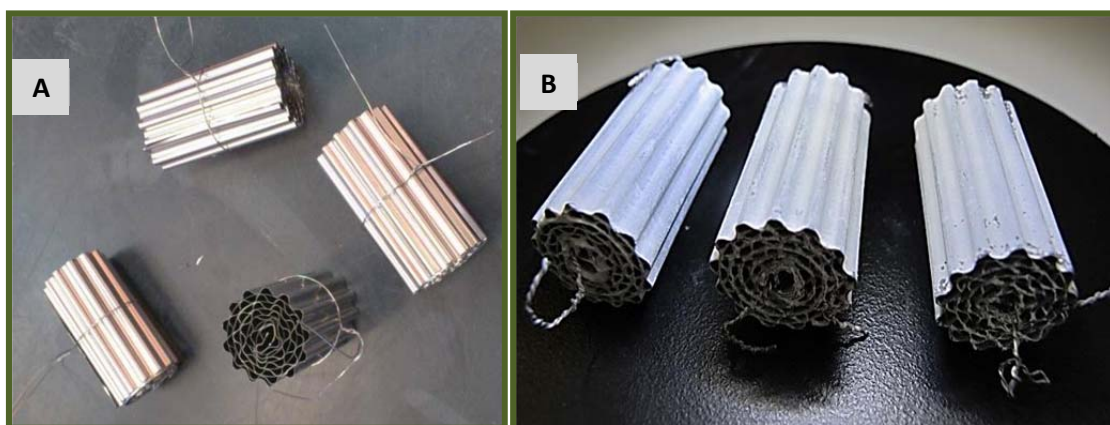


Figura 2. Monolitos antes del recubrimiento (A) y tras ser recubiertos con HT Mg-Al (B).

Los soportes se fabricaron manualmente mediante el enrollado de dos láminas de Fecralloy, previamente lavadas y cortadas con dimensiones de 3 x 20 cm. Se procedió al rizado de una de las láminas, y se colocó sobre ella otra lisa, de forma que tras el enrollado la superficie ondulada quede hacia el exterior. En las siguientes imágenes se muestran algunas de las etapas del procedimiento. El monolito se calcina finalmente para que se desarrolle una capa de alúmina superficial que facilite la adherencia del recubrimiento a 500 °C durante 6 h.

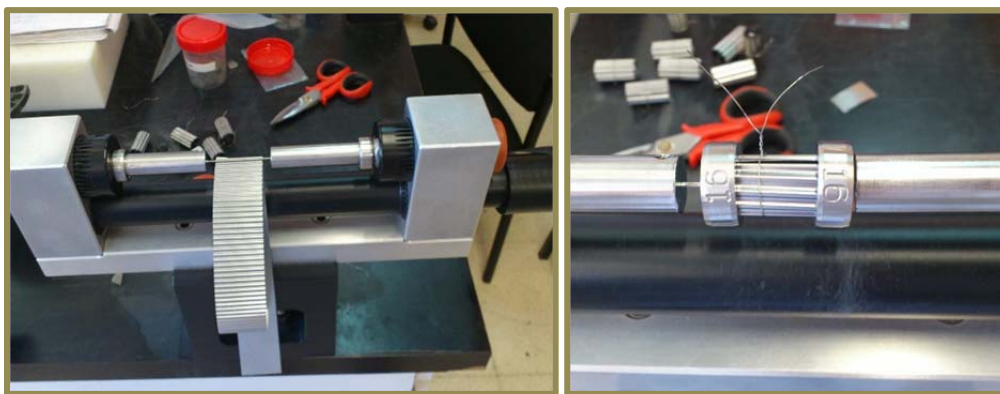


Figura 3. Montaje de los monolitos de Fecralloy®

Para el recubrimiento, se realizan inmersiones del monolito en un vial que contiene la suspensión preparada con anterioridad y que contiene los componentes del catalizador. Se emplea un motor y una polea para controlar la velocidad de inmersión (3 cm/min) y el tiempo que permanece el monolito sumergido (1 min) en la suspensión (Figura 4). Posteriormente, los monolitos se centrifugan durante 1 min a 400 rpm para eliminar el líquido sobrante y se secan en una estufa de vacío, a 120 °C durante 30 min. Se repite el procedimiento el número de veces necesario hasta lograr la carga de catalizador deseada.

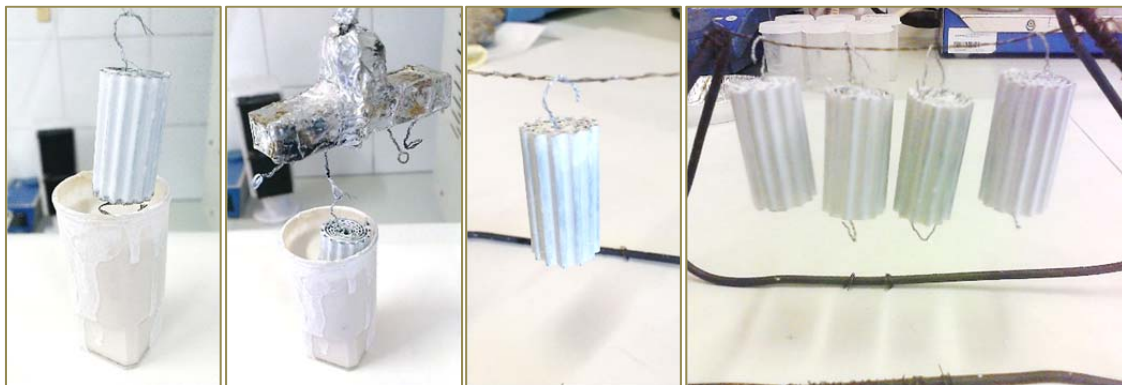


Figura 4. Recubrimiento de los monolitos mediante washcoating.

En la Figura 5 se muestra cómo va aumentando linealmente la carga incorporada al monolito al aumentar el número de recubrimientos para una serie de monolitos recubiertos con una suspensión de hidrotalcita que contiene sepiolita como aditivo. Se ensayaron distintos líquidos como vehículos para la preparación de las suspensiones con las que se llevarían a cabo los recubrimientos y se estudió la adherencia de la capa catalítica. Los tests se realizaron sumergiendo el catalizador en un vial con un disolvente y sometiendo a ultrasonidos. Se empleó éter de petróleo como medio estándar de este tipo de ensayos [6, 9, 10] y también se empleó metanol dada su relación con el medio de reacción. La adherencia se expresa como el porcentaje de masa que se mantiene sobre el monolito.

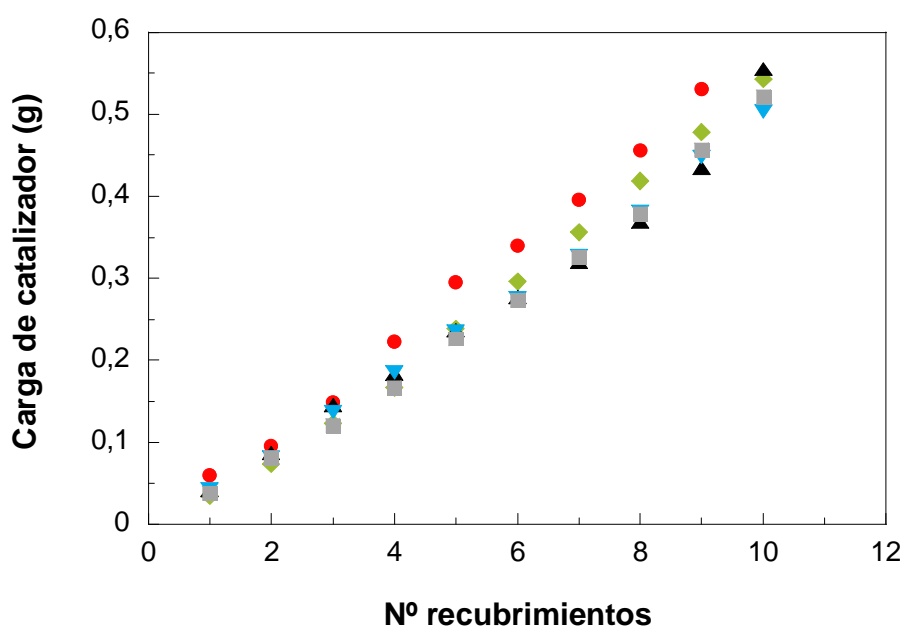


Figura 5. Evolución de la carga de catalizador en los monolitos con el número de recubrimientos realizados.

Se observó que si se empleaba agua como vehículo resultaban recubrimientos con muy baja adherencia, quizá debido a la elevada hidrofilia de las HTs. Se prepararon también suspensiones en medio alcohólico, consiguiéndose un aumento de la adherencia, de manera

más notable en el caso del metanol, por lo que se eligió este alcohol como vehículo de las suspensiones.

Tabla 1. Resultados de los tests de adherencia en éter de petróleo.

Disolvente	Viscosidad (cP)	Adherencia (%)
Agua	Gel	-
Metanol	5	75
Etanol	6	64
Propanol	5	23

La Tabla 1 recoge el valor de viscosidad de las suspensiones de hidrotalcita empleadas para el recubrimiento de los monolitos en los diferentes medios y los resultados de adherencia en éter de petróleo. La mayor adherencia se alcanza con suspensiones de hidrotalcita usando metanol como vehículo. Sin embargo, pese a los buenos resultados mostrados en éter de petróleo, cuando se sometió el monolito al test de adherencia en metanol, se obtuvieron valores muy bajos de adherencia tal y como se refleja en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados del test de adherencia en metanol.

Muestra	Contenido en sepiolita (%)	Adherencia (%)
HT	-	30
HT_Sep10	10	87
HT_Sep30	30	96

Por este motivo se decidió introducir sepiolita como aditivo en la suspensión para intentar conseguir mejores adherencias. La sepiolita presenta una composición química y naturaleza similar a la hidrotalcita.

Se observó un importante aumento de la adherencia al introducir el aditivo, llegando a valores del 96 % cuando se formulan suspensiones de HT en metanol con un 30 % de sepiolita.

En las imágenes de microscopía electrónica (FE-SEM) mostradas en la Figura 6, se observa que la sepiolita se encuentra distribuida en el catalizador en forma de nanofibras.

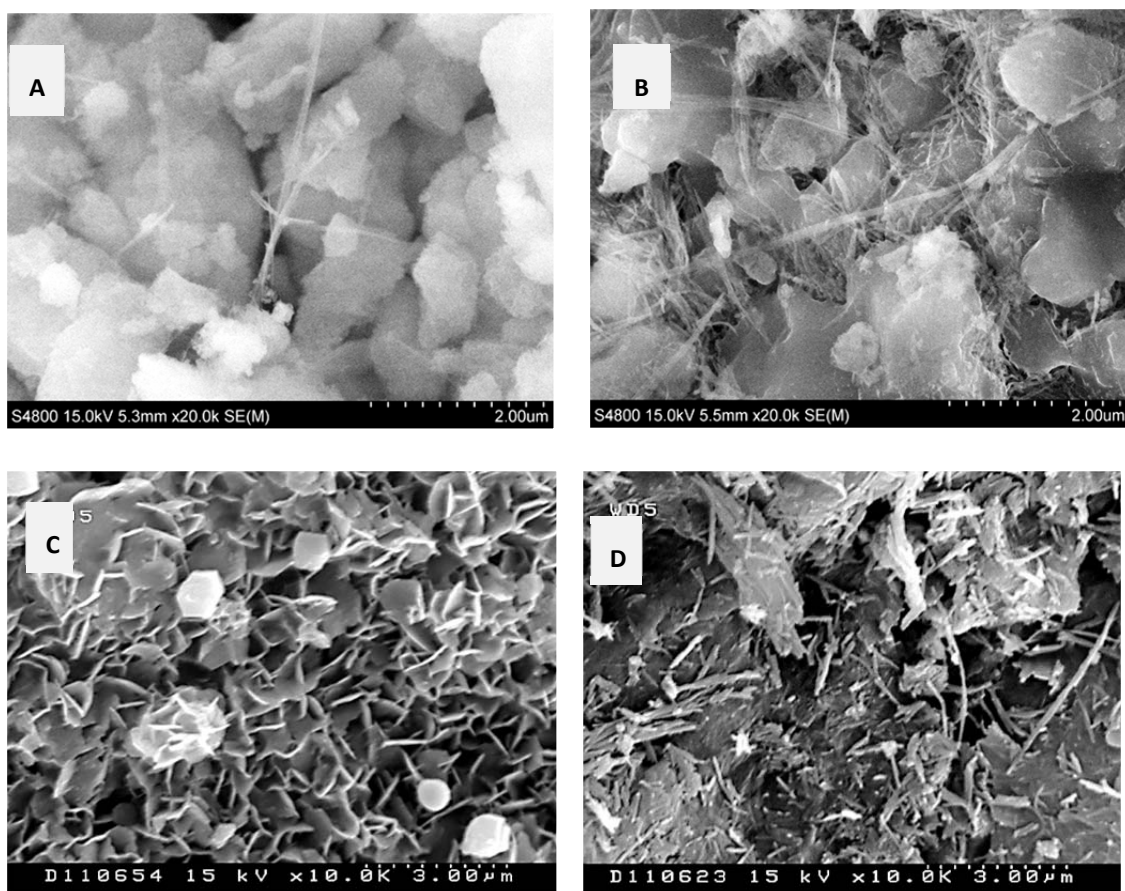


Figura 6. Imágenes de FE-SEM de los sólidos utilizados para el recubrimiento de los monolitos. A) 10 % de sepiolita; B) 30 % de sepiolita; C) HT con 30 % de sepiolita rehidratada; D) sepiolita.

En la Figura 7 se incluyen los difractogramas de rayos X de las distintas formulaciones de hidrotalcita con sepiolita.

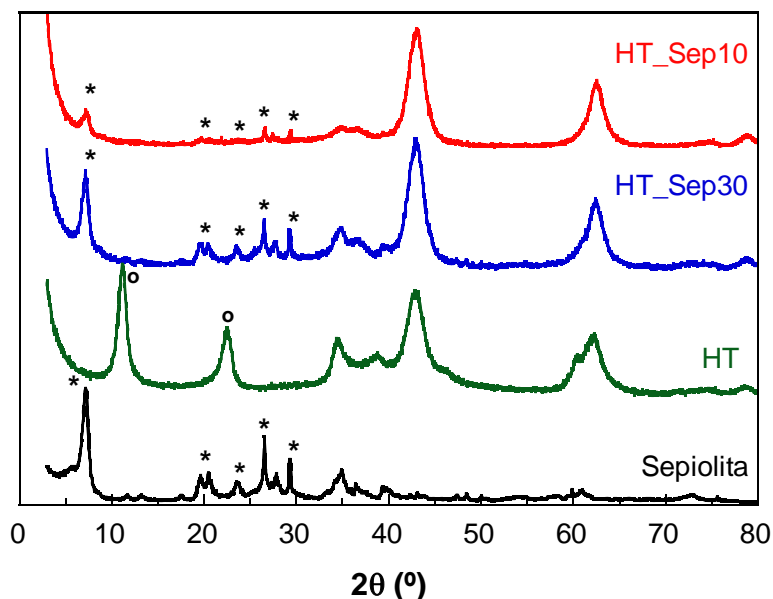


Figura 7. Difractogramas de rayos X de la sepiolita, hidrotalcita (HT) y sólidos de las suspensiones preparadas con 10 % y 30 % de sepiolita.

Las reflexiones características de las HT con picos a ángulos 2θ de 11.7°, 23.2° no están presentes en los sólidos provenientes de las suspensiones para el recubrimiento. En cambio, los picos característicos de la sepiolita sí están claramente presentes en los difractogramas. Las señales aumentan en intensidad al hacerlo el contenido del aditivo en la formulación.

En la Figura 8 se muestran los resultados de los ensayos catalíticos realizados con estos sólidos en la reacción de metanolisis de aceite de girasol a 60 °C, con 2 % de catalizador y relación molar metanol/aceite 48:1. El exceso de alcohol es muy superior al empleado hasta el momento en este estudio. Su valor viene condicionado por la necesidad de alcanzar un mínimo volumen del medio de reacción como para que los monolitos queden sumergidos en el líquido dentro del reactor.

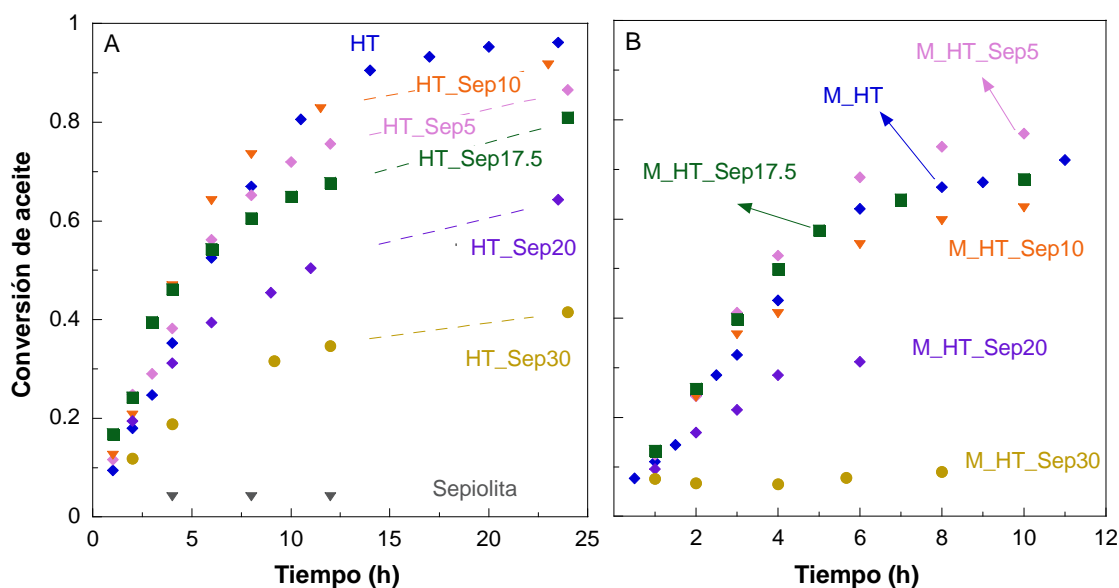


Figura 8. Evolución de la conversión de aceite durante la metanolisis. A) resultados obtenidos con los sólidos obtenidos por secado de las suspensiones para el washcoating. B) catalizadores monolíticos. Condiciones de reacción: 60 °C; relación metanol/aceite 48:1; 2 % en peso de catalizador.

En la Figura 8 A se recogen los resultados obtenidos cuando se usan como catalizadores los sólidos resultantes tras el secado de las suspensiones empleadas en el washcoating. La Figura 8 B incluye los resultados proporcionados por los catalizadores monolíticos.

Se puede observar que la conversión de aceite de girasol después de 24 h de reacción va disminuyendo desde el valor obtenido en el ensayo con HT (96 %) hasta la formulación que contiene un 30 % de sepiolita (41 %). En el caso de los catalizadores estructurados, se observó la misma tendencia de disminución de la actividad con el aumento en la proporción de sepiolita.

Por otra parte, se puede observar que no hay grandes diferencias de actividad entre los sólidos en suspensión (Figura 8 A) y soportados (Figura 8 B) cuando el contenido en sepiolita es pequeño, entre 5 y 17,5 %. Sin embargo, para contenidos mayores se observa una importante disminución de la actividad catalítica, aún más acusado en el caso de los monolitos preparados

con formulaciones de 20 y 30 % de sepiolita, alcanzando conversiones de tan sólo 30 y 10 %, respectivamente, tras 6 h de reacción.

Estos resultados se pueden relacionar con la fuerza básica de los distintos sólidos encontrada mediante indicadores de Hammett, tal y como recoge la Tabla 3. Tras la activación, la HT vira el indicador de mayor pK_{BH} considerado, el amarillo de alizarina, lo que confirma que la rehidratación aumenta la basicidad de los sólidos estudiados [11]. Conforme se aumenta el contenido en sepiolita en la formulación, la fuerza básica del catalizador disminuye, debido a que la sepiolita no es básica y que la cantidad de fase activa, HT, es cada vez menor.

Así un elevado contenido en sepiolita puede enmascarar las partes activas del catalizador disminuyendo la actividad del mismo. Este efecto también los encontraron Rasmussen *et al.* [12] y Ávila *et al.* [13] cuando introdujeron sepiolita como aditivo en catalizadores de oxidación.

Tabla 3. Resultados de fuerza básica conforme al método de los indicadores de Hammett.

Muestra	H ₋ (muestra calcinada)	H ₋ (muestra rehidratada)
HT	9,3 < H ₋ < 9,99	9,99 < H ₋ < 11
Sepiolita	-	-
HT_Sep5	7,2 < H ₋ < 9,3	9,3 < H ₋ < 9,99
HT_Sep10	7,2 < H ₋ < 9,3	9,99 < H ₋ < 11
HT_Sep20	7,2 < H ₋ < 9,3	7,2 < H ₋ < 9,3
HT_Sep30	7,2 < H ₋ < 9,3	7,2 < H ₋ < 9,3

Mediante CO₂-TPD también se puede cuantificar la basicidad de las hidrotalcitas aunque el análisis y la interpretación son más delicados. El procedimiento del análisis por CO₂-TPD se

basa en tratar la muestra a alta temperatura ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) para que tenga lugar la desorción del CO_2 adsorbido por el contacto con la atmósfera. A continuación se enfría y se pone en contacto con una corriente gaseosa que contiene CO_2 (en nuestro caso 10 vol. % CO_2 en He) hasta saturar la superficie. A continuación se registra el CO_2 que se desorbe al someter la muestra a un programa de calentamiento establecido mientras circula He puro. En el caso de la HT rehidratadas no es posible elevar tanto la temperatura sin alterar a la muestra. Se puede realizar un primer experimento sin aporte de CO_2 para evaluar la señal que supone el propio sólido y de esta manera determinar la señal debida únicamente a la fuerza básica de los centros activos del catalizador por la diferencia de señal entre los dos experimentos.

En la Figura 9 se compara la señal dada por el sólido rehidratado sin aporte de CO_2 y tras el aporte observándose que la señal propia de la HT rehidratada es muy significativa por lo que esta técnica puede llevar asociados errores importantes.

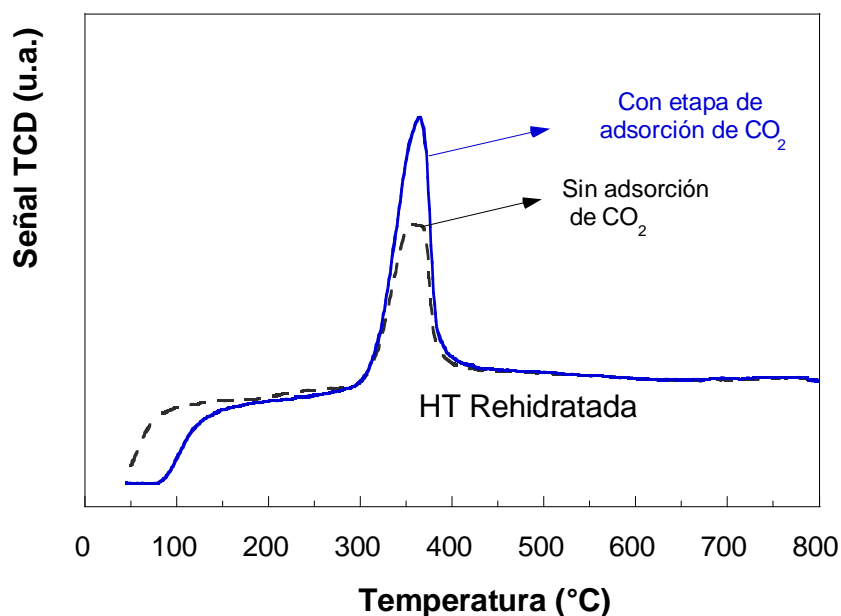


Figura 9. Perfiles de CO_2 -TPD de una hidrotalcita rehidratada con y sin saturación previa en una corriente que contiene CO_2 .

En la Figura 10 se comparan los perfiles de desorción de CO_2 de los óxidos obtenidos tras la calcinación de las hidrotalcitas (500 °C, 6 h). En todos los casos se ha procedido con un primer calentamiento de la muestra para su limpieza y a continuación se han sometido a un ciclo de adsorción-desorción de CO_2 .

Los resultados confirman que la sepiolita no presenta basicidad significativa, por lo que a medida que aumenta su contenido en la formulación del catalizador disminuirá la basicidad. Los perfiles de TPD son muy similares en todos los casos, con un máximo de desorción de CO_2 en torno a los 180-200 °C y un ligero hombro a unos 350 °C.

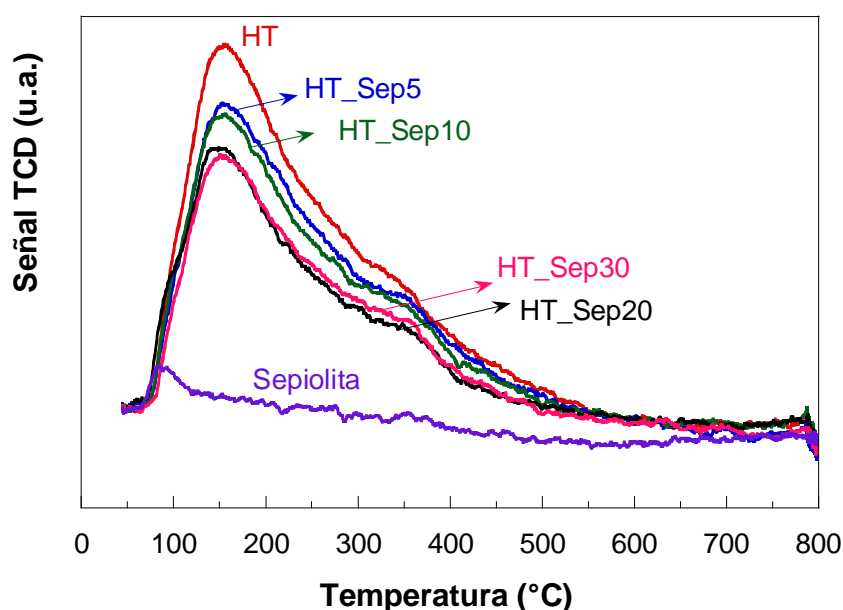


Figura 10. Perfiles de CO_2 -TPD de formulaciones de hidrotalcitas calcinadas.

Por otro lado, la Figura 11 recoge la evolución de los rendimientos a los productos intermedios de la reacción, diglicéridos y monoglicéridos, obtenidos con todos los catalizadores incluidos anteriormente en la Figura 8. El rendimiento máximo de diglicéridos es de aproximadamente 8 % a una conversión de 20 % de aceite, mientras que el rendimiento máximo de

monoglicéridos, aproximadamente el 6 %, se alcanza cuando la conversión de aceite es casi completa, siguiendo el patrón típico de las reacciones de transesterificación [14, 15]. Los valores de rendimiento son inferiores a los que proporcionan los catalizadores de Ca (véase el apartado 4.3) por lo que las HTs parecen más selectivas. Además se aprecia una tendencia hacia un menor rendimiento a los productos intermedios, en particular monoglicéridos, al emplear reactores monolíticos lo que podría asociarse a la posible influencia de los patrones de flujo que se establecen en el interior de los canales.

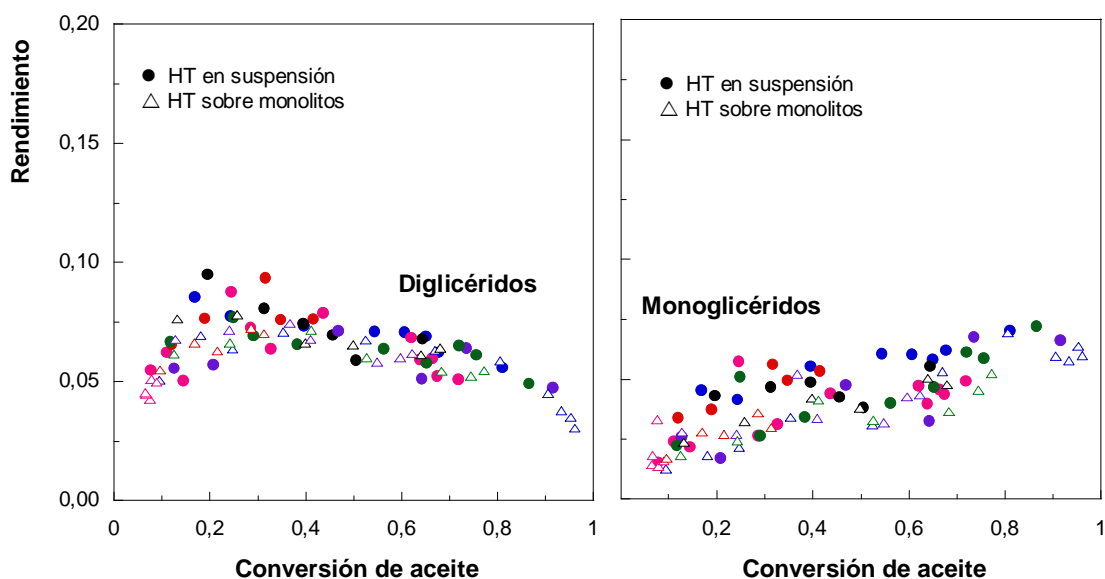


Figura 11. Evolución de los rendimientos a diglicéridos y monoglicéridos con la conversión de aceite durante las reacciones indicadas en la Figura 8.

5.4 RECUPERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Finalmente se estudió la posibilidad de recuperar y reutilizar los catalizadores. Se realizaron una serie de lavados del catalizador recuperado seguida de separación por centrifugación. Los disolventes de lavado fueron: tetrahidrofurano, THF (L1); etanol (L2) y una combinación de

ambos (L3). En la Figura 12 se muestran fotografías de los sólidos recuperados en los que pueden apreciarse diferencias de color y de aspecto.



Figura 12. Catalizadores recuperados tras la reacción y lavado con los disolventes indicados.

El color pardo-amarillento hace pensar que sobre la superficie del sólido pueden quedar adheridos productos de la reacción, principalmente la glicerina. Esto puede dar lugar a una desactivación, total o parcial, del catalizador [7, 16]. Para comprobar esta hipótesis, se procedió a ensayar los distintos sólidos en reacción. Se realizaron pruebas utilizando el sólido recuperado de forma directa y también tras ser sometido al proceso habitual de activación de estos sólidos (calcinación y rehidratación). En la Figura 13 se muestran los resultados obtenidos.

Como se puede observar, la hidrotalcita recuperada y lavada usada directamente apenas mantiene el 40 % de la actividad inicial (Figura 13 A). Además no se observan diferencias entre los distintos lavados, pese a la diferencia de color. Esto nos lleva a pensar que es necesario el proceso de activación de la hidrotalcita recuperada. Tras la activación, (Figura 13B) se observa una notable mejoría en la actividad consiguiéndose recuperar en torno al 60 % de la actividad inicial tras 24 h de reacción.

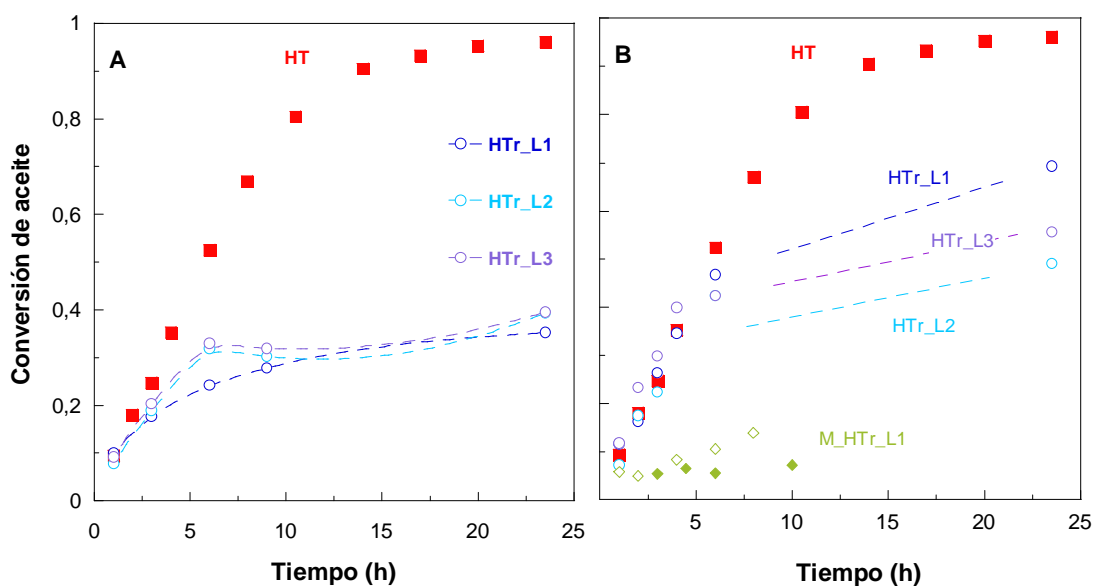


Figura 13. Actividad catalítica de los sólidos recuperados y lavados. A) Sin tratamiento previo de activación tras el lavado; B) Activados por calcinación y rehidratación tras el lavado. Condiciones de reacción: 60 °C; relación metanol/aceite 48:1; 2 % en peso de catalizador.

Tras la reactivación, los sólidos no presentan diferencia de color ya que presentan el color blanco original característico de las HTs. Pese a todo, parece que el lavado con THF es más efectivo, ya que consigue un sólido con mayor actividad catalítica.

En la Figura13 B se han incluido también los resultados para dos monolitos recuperados tras la reacción (M_HTr_L1), lavados con THF y activados. Los resultados de actividad no son buenos. Pese a las mejoras de adherencia conseguidas en el test con metanol, el medio de reacción y más concretamente el biodiésel parece provocar el desprendimiento de gran parte de la carga catalítica depositada sobre el monolito, lo que dificulta mucho su reutilización.

5.5 CONCLUSIONES

En este Capítulo se han investigado a las hidrotalcitas Mg-Al como fases activas para la preparación de catalizadores tipo monolito para la metanolisis de triglicéridos. Apenas existen en la literatura 3 o 4 referencias sobre el empleo de catalizadores estructurados para la síntesis de biodiésel por lo que se considera este capítulo como una contribución relevante en este campo, a pesar de los resultados finales no han sido completamente satisfactorios. Las principales conclusiones del presente estudio son las siguientes:

- El empleo de catalizadores estructurados en la síntesis de biodiésel supone un paso adelante importante con respecto a los catalizadores heterogéneos en forma de polvo o partículas. A las potenciales ventajas de estos últimos se añadirían las de facilitar la separación del catalizador del medio de reacción y las de poder avanzar hacia la intensificación del proceso. No obstante, los retos también aumentan ya que a los ya conocidos de la actividad y estabilidad en el medio de reacción se suma el de la adherencia de la fase activa a la estructura del catalizador.
- Las hidrotalcitas, particularmente las de Mg-Al, son capaces de catalizar la reacción de síntesis de biodiésel. Según los estudios de nuestro grupo tienen como ventaja frente a los compuestos de Ca una mayor estabilidad del sólido en el medio de reacción, con un muy reducido grado de lixiviación del Mg y Al; sin embargo, son menos activas. También con estos materiales se encuentra una amplia diversidad de resultados en la literatura. En nuestro caso, se ha demostrado que para que el sólido sea activo en la reacción de metanolisis, es necesaria una activación del material que implica la calcinación a temperatura moderada (500 °C) y una rehidratación en la que se debe prestar especial atención para minimizar el contacto del sólido con la atmósfera y evitar que se carbonate, lo que llevaría a pérdida de fortaleza básica y de actividad.

- Se han formulado una serie de suspensiones de hidrotalcita Mg-Al para la preparación por washcoating de catalizadores estructurados sobre monolitos metálicos (acero, Fecralloy). El objetivo que ha guiado el trabajo ha sido mejorar los resultados de los tests de adherencia. Se ha llegado a alcanzar resultados aceptables tras una selección del disolvente de la suspensión, resultando el metanol ser el más adecuado, y la incorporación de sepiolita como aditivo.
- Los resultados catalíticos con los materiales estructurados han sido buenos desde el punto de vista de la actividad: alta conversión de aceite y bajos rendimientos a los productos intermedios.
- Sin embargo, se han presentado problemas de estabilidad ocasionados por el hecho de que el medio de reacción resulta particularmente agresivo de manera que unos buenos resultados de adherencia en los ensayos estándar no tiene porqué implicar una buena adherencia en el medio de reacción.
- Para poder reutilizar las hidrotalcitas es necesario lavarlas con un disolvente y volverlas a activar mediante calcinación y rehidratación, lo que complica notablemente desde el punto de vista operativo el trabajo con estos materiales.
- En el marco temporal de esta Tesis no ha sido posible llevar a cabo una optimización de la composición de las suspensiones. Dada la infrecuente resistencia de las hidrotalcitas a la lixiviación, se considera que a pesar de las complicaciones impuestas por las necesidades de lavado y activación posterior (calcinación y rehidratación), estos materiales deberían continuar siendo considerados en estudios posteriores.

5.6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Navajas, I. Campo, G. Arzamendi, W.Y. Hernández, L.F. Bobadilla, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, L.M. Gandía, Synthesis of biodiesel from the methanolysis of sunflower oil using PURAL® Mg–Al hydrotalcites as catalyst precursors, *Applied Catalysis B: Environmental*, 100 (2010) 299-309.
- [2] A. Navajas, G. Arzamendi, F. Romero-Sarria, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, L.M. Gandía, DRIFTS study of methanol adsorption on Mg–Al hydrotalcite catalysts for the transesterification of vegetable oils, *Catalysis Communications*, 17 (2012) 189-193.
- [3] I. Reyero, G. Arzamendi, L.M. Gandía, Hydrotalcites as Catalysts and Catalysts Precursors for the Synthesis of Biodiesel, *Layered Clay Materials for Functional Applications*, Key Engineering Materials, 571 (2013) 1-26.
- [4] S. Roy, T. Bauer, M. Al-Dahhan, P. Lehner, T. Turek, Monoliths as multiphase reactors: A review, *Aiche Journal*, 50 (2004) 2918-2938.
- [5] P. Avila, M. Montes, E.E. Miró, Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies, *Chemical Engineering Journal*, 109 (2005) 11-36.
- [6] I. Reyero, I. Velasco, O. Sanz, M. Montes, G. Arzamendi, L.M. Gandia, Structured catalysts based on Mg–Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel, *Catalysis Today*, 216 (2013) 211-219.
- [7] Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin Jr, X. Mo, Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 331 (2007) 138-148.
- [8] T.A. Nijhuis, A.E.W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Preparation of monolithic catalysts, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 43 (2001) 345-380.
- [9] Y.Y. S. Yasaki, K. Ihara, K. Ohkubo, Methods of manufacturing an exhaust gas purifying catalyst, US Patent 5 208 206, (1993)
- [10] F.N. Agüero, B.P. Barbero, L.C. Almeida, M. Montes, L.E. Cadús, MnOx supported on metallic monoliths for the combustion of volatile organic compounds, *Chemical Engineering Journal*, 166 (2011) 218-223.
- [11] S. Abelló, D. Vijaya-Shankar, J. Pérez-Ramírez, Stability, reutilization, and scalability of activated hydrotalcites in aldol condensation, *Applied Catalysis A: General*, 342 (2008) 119-125.
- [12] S.B. Rasmussen, J. Due-Hansen, M. Villarroel, F.J. Gil-Llambias, R. Fehrmann, P. Ávila, Multidisciplinary determination of the phase distribution for VOX–ZrO₂–SO₄²⁻—sepiolite catalysts for NH₃-SCR, *Catalysis Today*, 172 (2011) 73-77.

- [13] P. Avila, J. Blanco, A. Bahamonde, J.M. Palacios, C. Barthelemy, Influence of the binder on the properties of catalysts based on titanium vanadium-oxides, *Journal of Materials Science*, 28 (1993) 4113-4118.
- [14] G. Arzamendi, E. Arguiñarena, I. Campo, L.M. Gandía, Monitoring of biodiesel production: Simultaneous analysis of the transesterification products using size-exclusion chromatography, *Chemical Engineering Journal*, 122 (2006) 31-40.
- [15] G. Arzamendi, I. Campo, E. Arguiñarena, M. Sanchez, M. Montes, L.M. Gandia, Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH, *Chemical Engineering Journal*, 134 (2007) 123-130.
- [16] A. Corma, S.B.A. Hamid, S. Iborra, A. Velty, Lewis and Brönsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides, *Journal of Catalysis*, 234 (2005) 340-347.

CAPÍTULO 6

CATALIZADORES ESTRUCTURADOS BASADOS EN ÓXIDOS DE CALCIO Y CERIO

6. CATALIZADORES ESTRUCTURADOS BASADOS EN ÓXIDOS DE CALCIO Y CERIO

ÍNDICE

6.1	INTRODUCCIÓN	215
6.2	FORMULACIÓN DE LOS CATALIZADORES	215
6.3	CATALIZADORES ESTRUCTURADOS DE CALCIO-CERIO	221
6.4	CONCLUSIONES	229
6.5	BIBLIOGRAFÍA	231

6.1 INTRODUCCIÓN

Al llevar en paralelo varias de las líneas de trabajo que han integrados esta Tesis, se ha tenido la oportunidad, y se ha considerado oportuno, que algunas de ellas convergieran para que se fortalecieran mutuamente. El trabajo con los catalizadores de transesterificación estructurados se inició con las hidrotalcitas Mg-Al; los resultados más relevantes se han presentado en el Capítulo 5. Los sólidos contaban con una razonable actividad y estabilidad frente a la lixiviación, pero el principal problema ha sido la falta de adherencia del recubrimiento al monolito estando en contacto con el medio de reacción. Por otro lado, el trabajo desarrollado con los compuestos de Ca se ha presentado en el Capítulo 4. Algunos de ellos, como el glicerolato de calcio, se ha mostrado un prometedor candidato para la preparación de catalizadores de transesterificación. Al considerar, los catalizadores soportados, el sistema Ca/CeO₂ proporcionó los mejores resultados, aunque no se consiguió la suficiente interacción entre el CaO y el soporte. Pese a los numerosos estudios existentes en bibliografía en los que se emplea CaO como catalizador másico [1-4] o como catalizador soportado [5-9], no se ha encontrado ninguna referencia sobre catalizadores estructurados. En este contexto, se ha explorado la posibilidad de preparar catalizadores estructurados de Ca-Ce, cuestión a la que se dedica el presente Capítulo.

6.2 FORMULACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores utilizados en esta parte del trabajo se han preparado en colaboración con el grupo de investigación del Prof. Mario Montes, de la Universidad del País Vasco. Se preparó un óxido de Ca-Ce mediante el método de los citratos [10], a partir de los nitratos correspondientes, Ca(NO₃)₂ y Ce(NO₃)₃, para conseguir un sólido final que contuviera un 20 % en peso de CaO. Este sólido se utilizó para la preparación de las suspensiones con que se

recubrirían posteriormente los monolitos de Fecralloy® por el método de washcoating [11], tal y como se ha explicado en el Capítulo 5.

Se prepararon distintas suspensiones, tanto en medio acuoso, como alcohólico, y se ensayaron distintos aditivos. Principalmente se usaron como aditivos Al_2O_3 y CeO_2 coloidales por su efecto aglomerante, proporcionando mayor estabilidad a la suspensión y mejorando la adherencia sobre el sustrato monolítico. También aditivos de naturaleza macromolecular como polivinil alcohol (PvOH) y polivinilpirrolidona (PVP) que permiten controlar la viscosidad de las suspensiones y aportan plasticidad a las formulaciones evitando que durante el secado la película catalítica se resquebraje.

En las Tablas 1 y 2 se indican las composiciones de las suspensiones preparadas.

Tabla 1. Formulaciones de las suspensiones de Ca-Ce preparadas en base acuosa.

Suspensiones	Aditivos		
S_1	1 % PvOH	20 % CeO_2 coloidal	-
S_2	1 % PvOH	-	20 % Al_2O_3 Nyacol
S_3	-	-	-

Se realizó la caracterización de los sólidos que constituyen las suspensiones preparadas mediante DRX y fisisorción de N_2 . En la Figura 1 se recogen los difractogramas de las distintas suspensiones así como el del sólido de partida (20 % CaO-CeO_2).

Tabla 2. Formulaciones de las suspensiones de Ca-Ce en base alcohólica.

Suspensiones	Vehículo	Aditivos	
S_4	MeOH	-	-
S_5	EtOH	-	-
S_6	iPrOH	-	-
S_7	iPrOH	1 % PVP	-
S_8	iPrOH	-	20 % CeO ₂ coloidal
S_9	iPrOH	1 % PVP	20 % CeO ₂ coloidal

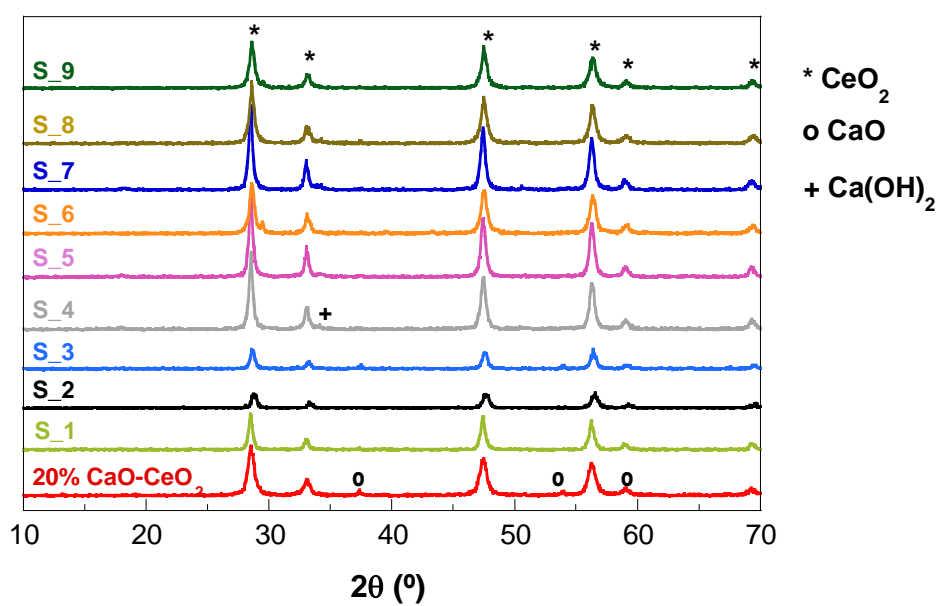


Figura 1. Difractogramas de rayos X de las suspensiones indicadas.

Como se observa en la Figura 1, las señales que aparecen en los difractogramas de las suspensiones corresponden, principalmente, a los picos de difracción característicos del CaO y del CeO₂ que constituyen las formulaciones. Se incluye también el difractograma del catalizador de partida (20 % CaO-CeO₂).

En la Tabla 3 se incluyen los resultados de los experimentos de fisisorción de N₂. No existen diferencias significativas ni entre las superficies específicas ni entre los volúmenes de poro de las distintas formulaciones estudiadas. Ni el vehículo en el que suspende el catalizador ni los aditivos en las cantidades añadidas parecen tener gran influencia sobre las propiedades texturales de los catalizadores.

Tabla 3. Propiedades texturales de los sólidos indicados.

	Formulación	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)
Catalizador 20 % CaO-CeO₂	-	22	0,14
Suspensiones base acuosa	S_1	14	0,10
	S_2	19	0,16
	S_3	14	0,10
Suspensiones Base alcohólica	S_4	19	0,35
	S_5	18	0,14
	S_6	18	0,15
	S_7	21	0,16
	S_8	27	0,21
	S_9	26	0,17

Se realizaron los tests catalíticos con los sólidos de las distintas suspensiones, siempre tras la calcinación de los mismos a 700 °C durante 5 h. Se extrajeron de la mufla a una temperatura mayor de 350 °C y se añadieron sobre el metanol que se iba a emplear en la reacción. En las Figuras 2 y 3 se presentan los principales resultados obtenidos. Las reacciones se llevaron a cabo a 60 °C, con 2 % en peso de catalizador referido a la masa de aceite cargada en el reactor y con una relación molar etanol/aceite inicial de 12:1.

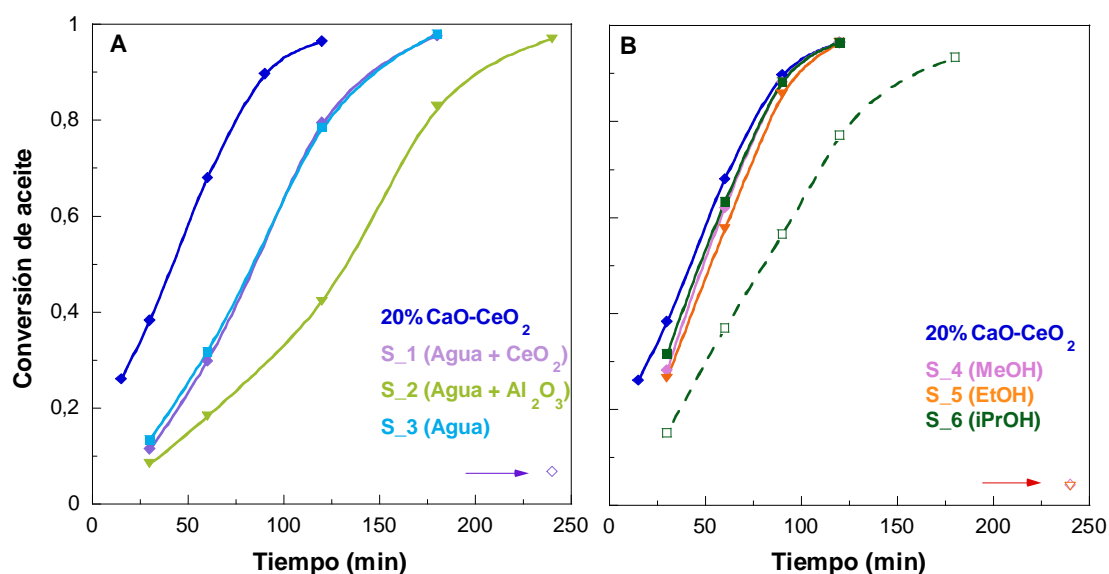


Figura 2. Evolución de la conversión de aceite con los sólidos de las suspensiones preparadas A) En base acuosa, y B) En base alcohólica, y segundo ciclo de utilización del catalizador (con símbolos huecos).

Como podemos observar en la Figura 2 A, los sólidos de las suspensiones preparadas en base acuosa presentan una importante disminución de actividad con respecto al catalizador de origen. En el caso de la suspensión preparada con agua y Al₂O₃ como aditivo, la pérdida de actividad es mayor incluso, lo que se puede atribuir al carácter ácido del aditivo que podría neutralizar o incluso reaccionar con el CaO durante la calcinación dando como resultado la pérdida adicional de actividad. Las preparaciones en base alcohólica (Figura 2 B) no presentan diferencias significativas de actividad entre sí, aunque las conversiones más elevadas, que son como las proporcionadas por el catalizador original, corresponden al sólido preparado

utilizando isopropanol. Sin embargo, al reutilizar los catalizadores en un segundo ciclo de reacción las diferencias aumentaron mucho hasta el punto de que solo el sólido procedente de la suspensión preparada con isopropanol proporcionó una actividad razonable. En consecuencia, este alcohol fue el que quedó seleccionado para continuar con el estudio.

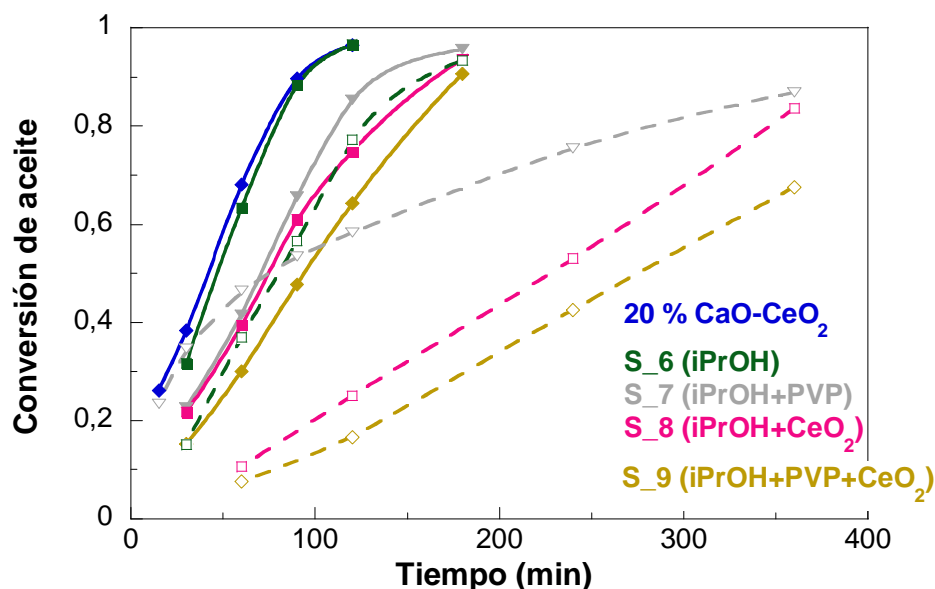


Figura 3. Evolución de la conversión de aceite con los sólidos de las diferentes suspensiones preparadas usando como vehículo isopropanol (iPrOH) y resultados del segundo ciclo de utilización del catalizador (con símbolos huecos).

En la Figura 3 se presentan de manera conjunta los resultados catalíticos de todos los sólidos procedentes de suspensiones en las que se ha empleado isopropanol en su preparación. Como se puede observar, ni la presencia de CeO coloidal, ni de PVP, ya se individualmente o de forma conjunta, consiguen mejorar la actividad del sólido preparado sin aditivos (S6). Antes al contrario, la conversión de aceite disminuye, especialmente en el segundo ciclo de reacción y si los dos aditivos han sido utilizados en la preparación de la suspensión.

6.3 CATALIZADORES ESTRUCTURADOS DE CALCIO-CERIO

Los recubrimientos se realizaron tal y como se ha descrito en el Capítulo 5, mediante la inmersión sucesiva del monolito metálico en la suspensión hasta lograr una carga en torno a los 500 mg de catalizador.

Se escogieron algunas suspensiones para preparar los catalizadores estructurados. Así, se eligió entre las suspensiones acuosas, la preparada con CeO_2 como aditivo (S_1), y todas las preparadas con isopropanol como vehículo (S_6 a S_9). Se estudió a continuación la adherencia de la capa catalítica sobre la pared metálica del monolito. De la misma manera que para los monolitos preparados con hidrotalcitas, se sumergieron en metanol los monolitos recubiertos con las suspensiones preparadas, y se sometieron a ultrasonidos durante 30 min. Posteriormente se calcinaron para calcular la masa de catalizador que aún quedaba depositada en el monolito. En la Tabla 4 se recogen los resultados obtenidos.

Tabla 4. Resultados de adherencia en metanol de las suspensiones estudiadas.

Suspensión	Formulación	Aditivos	Adherencia (%)
S_1	Agua	PvOH+ CeO_2	98
S_6	iPrOH	-	40
S_7	iPrOH	PVP	80
S_8	iPrOH	CeO_2	37
S_9	iPrOH	PVP+ CeO_2	89

Como se observa en la Tabla 4, el catalizador estructurado preparado con la suspensión en base acuosa conteniendo los aditivos PvOH y CeO_2 presenta una adherencia excelente. La presencia de aditivos también es muy importante cuando se emplea isopropanol como vehículo en la

suspensión, lo que permite alcanzar adherencias de entre el 80 y 89 %. Los peores resultados de adherencia corresponden, con gran diferencia, a los catalizadores preparados con las suspensiones S-6 y S-8.

En la Figura 4 se incluyen imágenes donde se observa la forma del depósito seco de una gota de las distintas suspensiones estudiadas.



Figura 4. Aspecto de las suspensiones seleccionadas.

Las suspensiones que contienen CeO_2 (S_1, S_8 y S_9) como aditivo dan lugar a depósitos que se muestran más opacos y redondeados. La presencia de PVP (S_7, S_9) da lugar a suspensiones menos viscosas y a gotas que pierden la forma redondeada. La suspensión preparada en iPrOH sin aditivos (S_6), cubre menos extensión y da lugar a una gota menos opaca que el resto, mientras que en la suspensión preparada con agua se observan grietas al secarse la gota.

En todos los casos se pudo realizar el recubrimiento de los soportes metálicos, obteniendo monolitos algunos de los cuales se muestran a continuación.

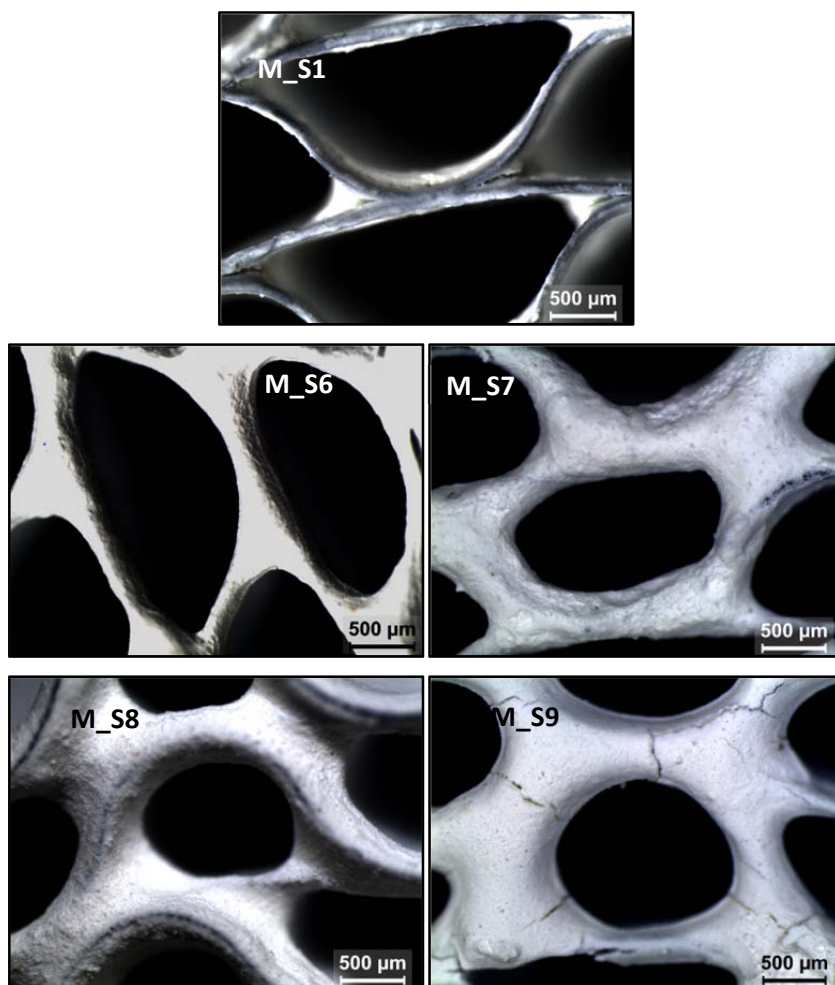


Figura 5. Detalles de los recubrimientos obtenidos a partir de las suspensiones seleccionadas.

Como se observa en las imágenes, el recubrimiento conseguido es bastante homogéneo. Se adoptó como criterio de selección la adherencia del recubrimiento, por lo que se eligieron los catalizadores monolíticos preparados con las suspensiones S_1, S_7 y S_9, denominados M_S1, M_S7 y M_S9, respectivamente. Para explorar la influencia de la cantidad de PVP añadida a la suspensión S_7, se consideraron dos nuevas suspensiones, S_7A con la mitad de aditivo y S_7B con el doble, respecto a la cantidad de PVP de S_7 (Tabla 2). Las nuevas suspensiones dieron origen a los catalizadores monolíticos M_S7A y M_S7B, que se muestran en la Figura 7.



Figura 6. Imagen de los monolitos recubiertos con las suspensiones indicadas.



Figura 7. Imagen de los monolitos recubiertos con las suspensiones indicadas.

Los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos se muestran en la Figura 8, para cada formulación se han ensayado 2 pares de monolitos, usando un par en cada reacción. En el capítulo 2 (Figura 2 B) se muestra cómo se disponen los monolitos por parejas para la realización de los ensayos catalíticos. Las condiciones de reacción fueron las habituales con los monolitos: 60 °C, una relación molar metanol/aceite inicial 48:1 y 2 % en peso de catalizador referido a la masa de aceite.

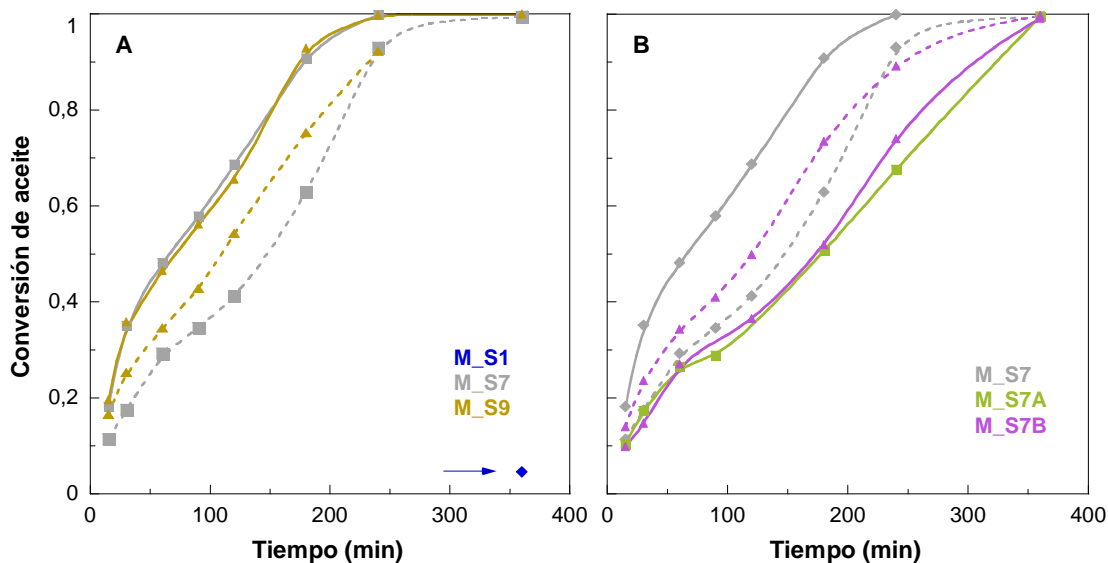


Figura 8. Evolución de la conversión de aceite para reacciones de metanolisis llevadas a cabo con los catalizadores monolíticos preparados a partir de las suspensiones A). S-1, S_7 y S_9, y B) S_7, S_7A y S_7B. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite 48:1; 2 % de catalizador y 60 °C.

Como se aprecia en la Figura 8 A, los monolitos preparados con la suspensión en base acuosa (M_S1) no presentaron actividad, mientras que los preparados con isopropanol, M_S7 y M_S9, ofrecieron un muy buen comportamiento, alcanzando conversiones de aceite superiores al 90 % a las 4 h de reacción. En la Figura 8 B podemos ver que la variación del contenido en PVP de la suspensión S_7 no da lugar a ninguna tendencia clara, además tampoco se consigue mejorar el comportamiento de M_S7. La reproducibilidad de los experimentos no es muy buena. Evidentemente es necesario acumular mucha más experiencia con estos catalizadores, tanto en lo que se refiere a su preparación como a su manipulación, conservación y ensayos catalíticos para mejorar este aspecto.

Se realizaron medidas de CO₂-TPD con los sólidos que han proporcionado los catalizadores monolíticos más interesantes que se muestran en la Figura 9. Se observa que en el caso de S_7 y S_9 aparecen picos de desorción en torno a los 100-120 °C, 480 °C y a temperaturas

superiores a los 700 °C. Estos picos a alta temperatura no están presentes en el perfil de S_1; para esta muestra, además, el mayor de los picos a unos 475 °C tiene una menor área asociada.

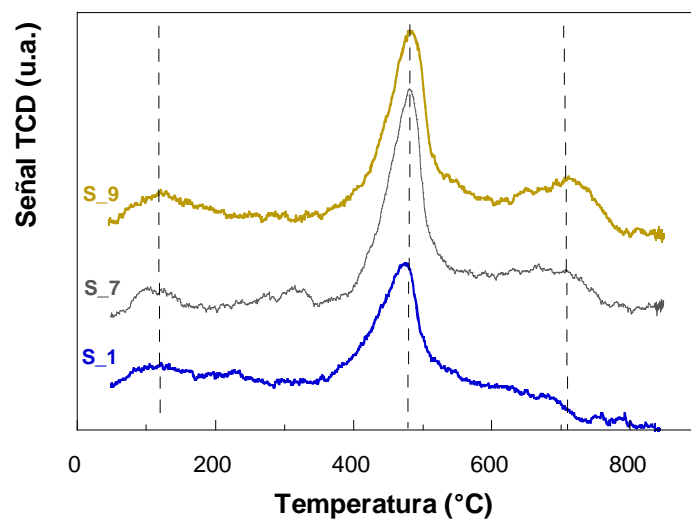


Figura 9. Perfiles de CO₂-TPD de los sólidos asociados a las suspensiones con las formulaciones indicadas.

El análisis cuantitativo de los resultados de CO₂-TPD se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5. Posiciones de los picos de desorción y basicidad de los sólidos indicados mediante CO₂-TPD

Formulación	T (°C)	Q mmol/g	Total mmol/g
S_1	475	0,045	0,045
S_7	99	0,005	0,079
	481	0,062	
	706	0,012	
S_9	121	0,012	0,095
	480	0,065	
	718	0,018	

Tanto desde el punto de vista de basicidad, como de número y fortaleza de los posibles centros activos asociados, los resultados de CO₂-TPD justifican el buen comportamiento de los sólidos procedentes de S_7 y S_9 en comparación con S_1.

En la Figura 10 se puede apreciar el aspecto de algunos de los monolitos tras ser recuperados del medio de reacción y ser lavados con THF. Como se puede observar los monolitos conservan un recubrimiento homogéneo blanco, y no aparecen descascarillados.



Figura 10. Monolitos tras el primer ciclo de reacción y tras ser lavados.

Se decidió realizar un segundo ciclo de reacción tras el lavado de los monolitos, y tras una nueva calcinación de los mismos para reactivar el catalizador. Los resultados se muestran en la Figura 11.

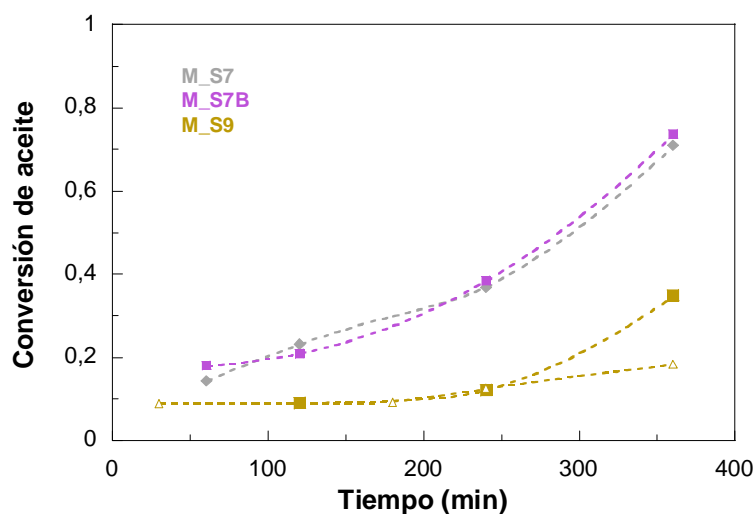


Figura 11. Evolución de la conversión de aceite para el segundo ciclo de reacción tras el lavado de los monolitos (símbolos huecos) y tras un tratamiento de calcinación después del lavado (símbolos rellenos).

Como se puede observar la actividad mejora si se incluye una activación por calcinación de los monolitos que se van a reutilizar. Con todo, los datos del segundo ciclo de utilización ponen en evidencia una pérdida de actividad muy importante ya que se llegan a observar conversiones máximas del 70 % tras 6 h de reacción. Esto puede deberse a que en alguna de las etapas previas, primera reacción, lavado, manipulación, etc., se haya producido una pérdida de parte del calcio inicialmente presente en el catalizador.

Se han realizado análisis de Ca en las fases lipídica (biodiésel) y el glicerol obtenidos en las diferentes reacciones llevadas a cabo con la formulación S-9; tanto del sólido procedente de la suspensión como de los monolitos preparados con la misma. Los resultados se muestran en la Figura 12.

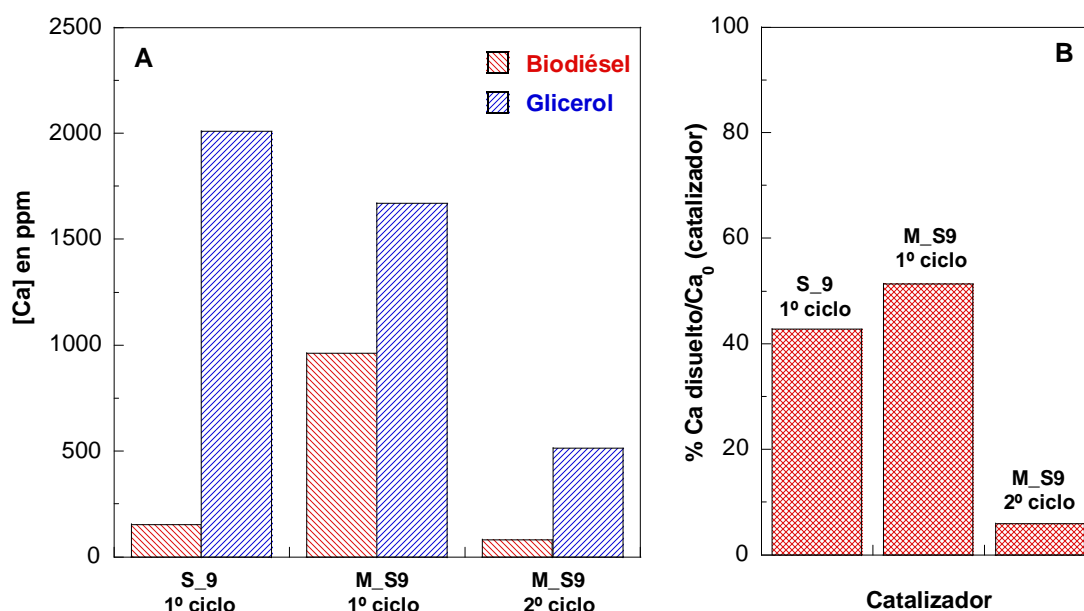


Figura 12. A) Concentraciones de Ca en las fases biodiésel y glicerol obtenidas en los ciclos de reacción indicados con el sólido procedente de la suspensión S_9 y los monolitos M_S9. B) Proporción de Ca disuelto con respecto al inicial en el catalizador en los ciclos indicados.

Los resultados indican que prácticamente la mitad del Ca inicialmente presente en el catalizador se solubiliza en el medio de reacción durante la primera utilización. Esto explica los

malos resultados que se han obtenido durante el segundo ciclo de utilización, tal y como se ha comentado anteriormente. Durante el segundo ciclo, la cantidad de Ca que se pierde es mucho menor (Figura 12 B). Este no es problema atribuible al catalizador estructurado dado que la pérdida de Ca es muy similar en la reacción llevada a cabo con el sólido en polvo obtenido de la suspensión con la que se preparó el catalizador monolítico. Por otra parte, la concentración de Ca es mucho mayor en la fase glicerol que en el biodiésel, como cabe esperar dada la superior polaridad del glicerol.

6.4 CONCLUSIONES

Como continuación al trabajo realizado en la preparación de catalizadores estructurados, de tipo monolito, basados en hidrotalcitas Mg-Al que se ha presentado en el Capítulo anterior, en este Capítulo se han presentado los resultados más sobresalientes del trabajo realizado para preparar catalizadores monolíticos de metanolisis de triglicéridos a base de óxidos de Ca-Ce. Las principales conclusiones que se han extraído son las siguientes:

- En la preparación de catalizadores estructurados mediante *washcoating*, la adecuada formulación de la suspensión que contiene la fase catalíticamente activa, o uno de sus precursores, constituye probablemente la etapa clave del proceso. Son numerosas las propiedades (viscosidad, contenido en sólidos, tamaño medio de partícula, etc.) de la suspensión que se deben optimizar para conseguir un recubrimiento homogéneo del soporte estructurado. Además, la composición de la suspensión puede influir de manera importante en otro aspecto de la máxima importancia: la adherencia del recubrimiento catalítico al soporte.
- Hasta donde conocemos, en esta Tesis se ha llevado a cabo por primera vez la preparación de catalizadores monolíticos de Ca-Ce para la reacción de síntesis de biodiésel por metanolisis de triglicéridos.

- Se ha llevado a cabo un estudio de la formulación de suspensiones de Ca-Ce en el que se ha comprobado que el disolvente o vehículo empleado, así como la presencia de ciertos aditivos, hacen que el catalizador pueda presentar un comportamiento muy diferente en lo que respecta a su actividad catalítica y adherencia.
- En el caso concreto del sistema Ca-Ce es preciso equilibrar la composición de la suspensión para conseguir un buen balance actividad/adherencia. Así, se ha encontrado que el isopropanol es un buen vehículo para preservar la actividad, mientras que la presencia de PVP o Ceria coloidal es esencial para, sacrificando en parte la actividad, conseguir una adherencia superior al 80 %.
- Los resultados obtenidos con los monolitos preparados con una selección de suspensiones de Ca-Ce han sido positivos en primera instancia. Sin embargo, al reutilizar el catalizador en un segundo ciclo de reacción se ha registrado una importante pérdida de actividad.
- Se ha comprobado que la pérdida de actividad se debe a la lixiviación del Ca. Prácticamente la mitad del Ca inicialmente presente en el catalizador se pierde durante el primer ciclo de reacción. Este problema afecta igualmente a los catalizadores de Ca-Ce estructurados o en polvo.
- Como dato positivo en comparación con los catalizadores estructurados de hidrotalcitas Mg-Al, con el sistema Ca-Ce se ha conseguido llevar a cabo más de un ciclo de reacción a la vez que el monolito se ha recuperado del medio de reacción conservando un recubrimiento homogéneo. Estos resultados animan a que mediante un esfuerzo adicional en la formulación de las suspensiones y de la propia fase activa se consiga mejorar de forma sustancial el comportamiento de estos catalizadores.

6.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, J. Hidaka, Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel* 87 (2008) 2798-2806.
- [2] X. Liu, H. He, Y. Wang, S. Zhu, X. Piao, Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst, *Fuel* 87 (2008) 216-221.
- [3] I. Reyero, G. Arzamendi, L.M. Gandía, Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts, *Chemical Engineering Research and Design* Doi: 10.1016/j.cherd.2013.11.017 (2013)
- [4] L. Zhao, Z. Qiu, S.M. Stagg-Williams, Transesterification of canola oil catalyzed by nanopowder calcium oxide, *Fuel Processing Technology* 114 (2010) 154-162.
- [5] A.C. Alba-Rubio, J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, D. Martín-Alonso, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts, *Catalysis Today* 149 (2010) 281-287.
- [6] N. Pasupulety, K. Gunda, Y. Liu, G.L. Rempel, F.T.T. Ng, Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al₂O₃ solid base catalysts, *Applied Catalysis A: General* 452 (2013) 189-202.
- [7] T. Witoon, S. Bumrungsalee, P. Vathavanichkul, S. Palitsakun, M. Saisriyoot, K. Faungnawakij, Biodiesel production from transesterification of palm oil with methanol over CaO supported on bimodal meso-macroporous silica catalyst, *Bioresource Technology* 156 (2014) 329-334.
- [8] W. Xie, L. Zhao, Production of biodiesel by transesterification of soybean oil using calcium supported tin oxides as heterogeneous catalysts, *Energy Conversion and Management* 76 (2013) 55-62.
- [9] M.C.G. Albuquerque, I. Jiménez-Urbistondo, J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr, P. Maireles-Torres, CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions, *Applied Catalysis A: General* 334 (2008) 35-43.
- [10] S. Samantaray, D.K. Pradhan, G. Hota, B.G. Mishra, Catalytic application of CeO₂-CaO nanocomposite oxide synthesized using amorphous citrate process toward the aqueous phase one pot synthesis of 2-amino-2-chromenes, *Chemical Engineering Journal* 193&194 (2012) 1-9.
- [11] T.A. Nijhuis, A.E.W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Preparation of monolithic catalysts, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 43 (2001) 345-380.

CAPÍTULO 7

CATALIZADORES HETEROGÉNEOS ÁCIDOS

7. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS ÁCIDOS

ÍNDICE

7.1	INTRODUCCIÓN	237
7.2	CATALIZADORES ÁCIDOS COMERCIALES	238
7.3	CATALIZADORES DE ÓXIDO MOLIBDENO SINTÉTICOS	241
7.4	ENSAYOS REALIZADOS EN REACTOR AUTOCLAVE	242
7.5	CONCLUSIONES	245
7.6	BIBLIOGRAFÍA	247

7.1 INTRODUCCIÓN

En el proceso convencional de síntesis de biodiésel se emplean catalizadores básicos. No obstante, si el aceite o la fuente de triglicéridos, contiene ácidos grasos libres, FFAs, en cantidades significativas pueden formarse jabones, lo cual dificulta la separación de los productos de reacción. Por ello, el proceso requiere materias primas refinadas lo que supone un elevado coste económico o bien una etapa previa de esterificación de los FFAs. Por estos motivos se empezó a estudiar el uso de catalizadores de naturaleza ácida que pueden catalizar simultáneamente la reacción de esterificación y transesterificación.

Los estudios sobre catálisis ácida de la reacción de transesterificación aumentan de forma continua. Se incluyen catalizadores ácidos sólidos bien de tipo Lewis como son los óxidos mixtos modificados, o bien de tipo Brønsted, como los materiales modificados con grupos de tipo sulfónico. Estos catalizadores combinan las ventajas de los catalizadores heterogéneos y de los ácidos minerales. Entre los principales catalizadores ácidos heterogéneos estudiados se encuentran las arcillas ácidas como montmorillonitas [1, 2], zeolitas [3-5], heteropoliácidos (HPA) como el ácido fosfotúngstico (TPA) [6-8], resinas de intercambio iónico como Amberlyst o Nafion [9], zirconia y sílices funcionalizadas [10-13], entre otros. Recientemente, están ganando importancia algunos óxidos de metales de transición como de cinc [14, 15], titanio [16, 17], tungsteno [11, 18], molibdeno [19, 20] o de circonio [21, 22], que son térmicamente estables y poseen centros ácidos fuertes. Además, dependiendo del método de preparación pueden actuar como sólidos superácidos, por ejemplo en el caso del SO_4/ZrO_2 , o del WO_3/ZrO_2 .

En los capítulos precedentes de esta Tesis, los catalizadores heterogéneos se han aplicado exclusivamente a la metanolisis. Ensayos preliminares con catalizadores ácidos homogéneos (H_2SO_4) han puesto de manifiesto que la catálisis ácida es más efectiva en la etanolisis que la metanolisis. Este comportamiento podría estar relacionado con el carácter homogéneo de esta reacción, frente al heterogéneo de la metanolisis. Por este motivo se decidió aplicar los catalizadores heterogéneos ácidos a la etanolisis de aceite de girasol.

7.2 CATALIZADORES ÁCIDOS COMERCIALES

Se han considerado los siguientes óxidos ácidos comercializados por Sigma Aldrich: óxido de circonio IV, ZrO_2 (ref. 236093, en polvo 5 μm , pureza 99 %), de niobio V, Nb_2O_5 , (ref. 208515, 325 mesh, pureza 99,9 %), de tungsteno VI, WO_3 , (ref. 95410, pureza 99,9 %), de tántalo V, Ta_2O_5 , (ref. 303518, pureza 99 %) y de molibdeno VI, MoO_3 , (ref. 69850, pureza 99,5 %). Además se utilizó el heteropoliácido comercial ácido fosfotúngstico (TPA), que se adquirió en su forma hidratada, $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \times \text{H}_2\text{O}$, (ref. P4006, grado reactivo).

Debido a la mayor estabilidad que presentan los óxidos ácidos frente al CO_2 y H_2O atmosféricos, en este caso, se ensayaron los catalizadores directamente, sin tratamiento previo alguno. En algunos casos se estudió si un suave tratamiento térmico de secado a 200 °C durante 12 h podría mejorar la actividad del sólido. A continuación se recogen los principales resultados obtenidos:

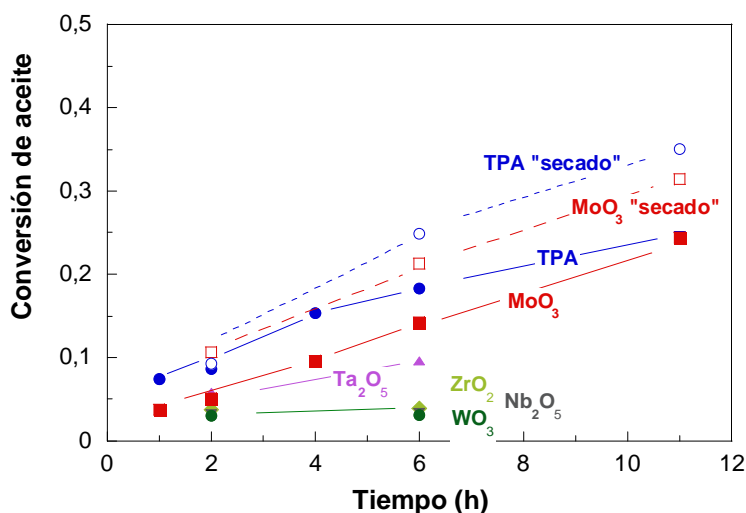


Figura 1. Actividad catalítica de sólidos comerciales ácidos en la etanolisis de aceite de girasol. Condiciones de reacción: relación molar etanol/aceite 12:1; 2% en peso de catalizador respecto al aceite; 75 °C.

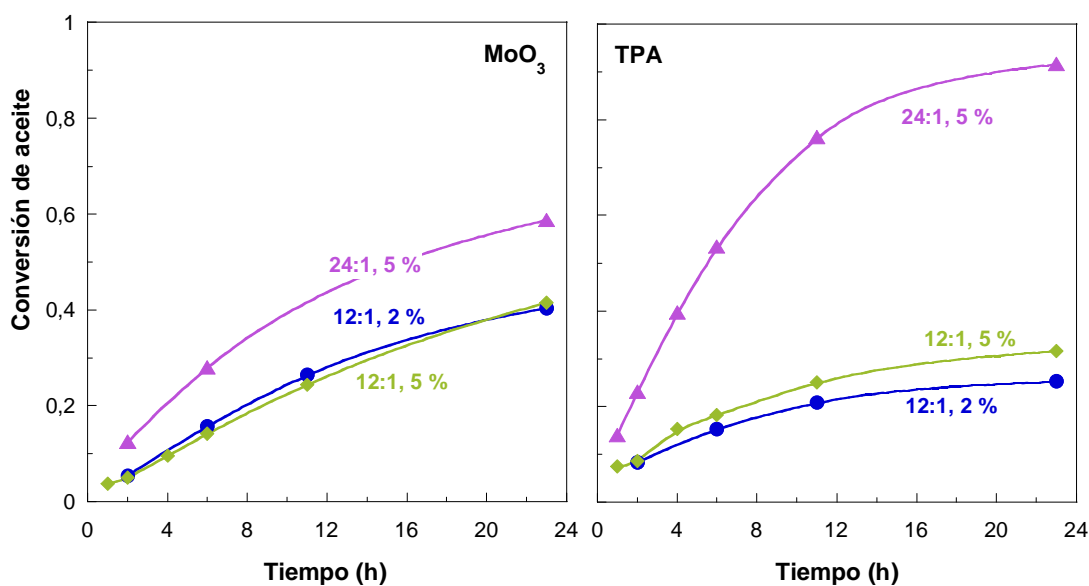


Figura 2. Efecto de la relación etanol/aceite y de la concentración de catalizador sobre la conversión de aceite a 75 °C.

Como se puede observar, la actividad de los óxidos ácidos comerciales es, en general, muy baja. Entre los sólidos ensayados, se encontró que MoO₃ y TPA eran los que presentaban mayor actividad. También se observó que un secado previo (200 °C, 12 h) aumenta ligeramente la actividad de estos materiales. Aún así, las conversiones alcanzadas tras 12 h de reacción no superan el 35 %. A continuación se decidió explorar nuevas condiciones de reacción con los catalizadores más activos. Se aumentó la relación molar alcohol/aceite, hasta 24:1, y la concentración de catalizador hasta un 5 % en peso referido a aceite. La Figura 2 recoge los resultados. Como se puede observar, al aumentar la concentración de catalizador de 2 a 5 %, (ratio 12:1) aumenta ligeramente la conversión de aceite obtenida en las reacciones llevadas a cabo con MoO₃ como catalizador. El aumento de la proporción de etanol, de 12:1 a 24:1, mejora la conversión, de manera más notable en el caso del TPA, llegando a conversiones del 90 % tras 24 h de reacción.

Si atendemos a la evolución de los productos intermedios de reacción (Figura 3), a valores de conversión en torno al 50-60 %, podemos ver que en las reacciones catalizadas por MoO_3 , la cantidad de diglicéridos presente es prácticamente el doble que en las reacciones catalizadas por TPA. Los ensayos de estabilidad revelaron que el heteropoliácido TPA es soluble en el alcohol, lo que ayuda a explicar la alta actividad que se obtiene al emplear un gran exceso de alcohol, que será capaz de disolver e incorporar al medio de reacción una mayor cantidad de catalizador. A la vista de estos resultados se decidió continuar el estudio de los catalizadores ácidos basados en óxidos metálicos, con el óxido de Mo.

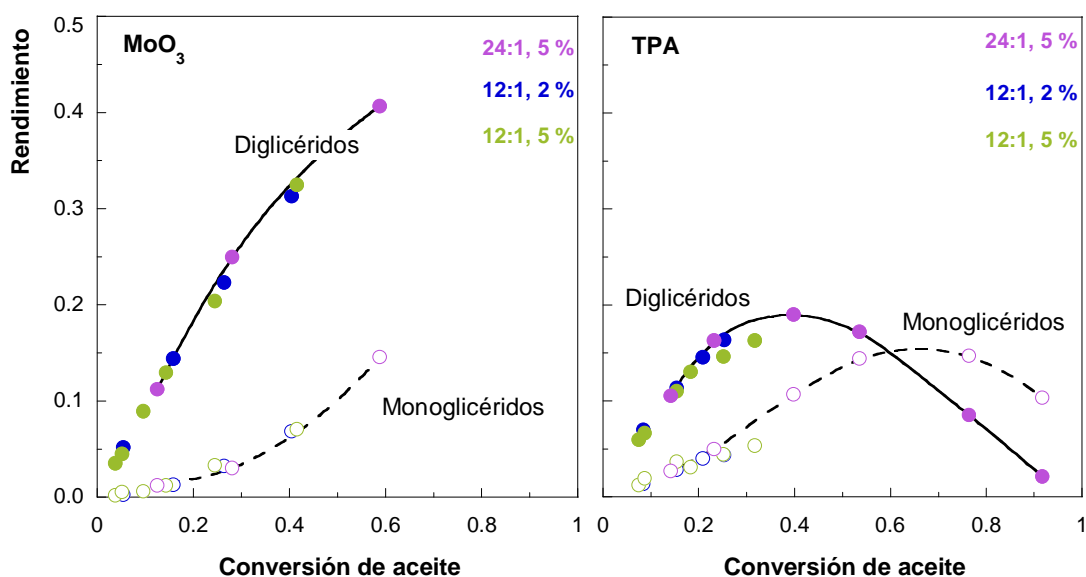


Figura 3. Evolución del rendimiento a los productos intermedios en las reacciones de etanolisis indicadas. Símbolos rellenos, diglicéridos; símbolos huecos, monoglicéridos.

7.3 CATALIZADORES DE ÓXIDO MOLIBDENO SINTÉTICOS

Se consideraron las siguientes rutas de síntesis:

- Precipitación a partir de una sal de molibdeno (heptamolibdato amónico tetrahidratado, ref. A0446780, cristalino, extra puro), con HNO_3 como agente precipitante y posterior calcinación ($500\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h, bajo atmósfera de N_2). Se ha nombrado como *MoO₃_Nítrico*.
- Síntesis por el método de los citratos, y calcinación posterior ($500\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h, bajo atmósfera de N_2). Se ha nombrado como *MoO₃_Citratos*.

En la Figura 4 se recogen los resultados obtenidos:

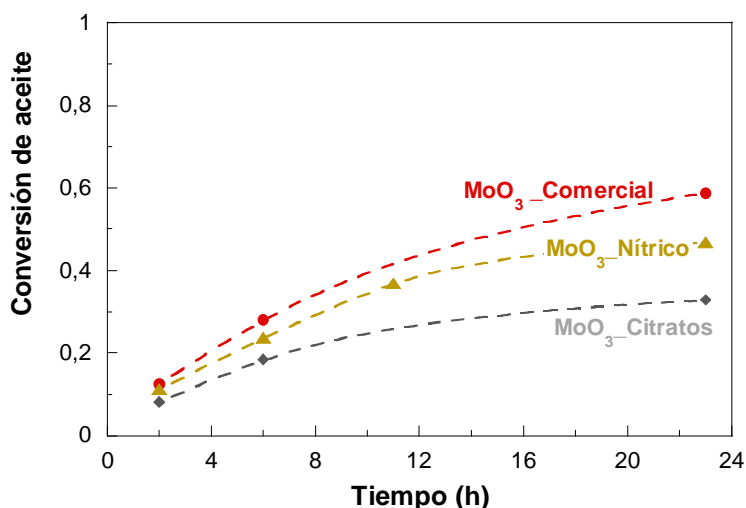


Figura 4. Evolución de la reacción de transesterificación catalizada por óxido de molibdeno de diferente origen. Condiciones de reacción: relación molar etanol/aceite 24:1; 5 % en peso de catalizador respecto a aceite; $75\text{ }^\circ\text{C}$.

La actividad de los catalizadores sintetizados en el laboratorio es inferior a la del óxido comercial. Tras 24 h de reacción se alcanzan conversiones de tan solo el 33-36 % con los sólidos sintetizado, mientras que el óxido comercial permite alcanzar el 60 % de conversión.

Como se recoge en la bibliografía [3, 23, 24] y como se ha comprobado tras el estudio de los catalizadores a presión atmosférica, los sólidos ácidos necesitan condiciones de reacción más severas. Por este motivo se realizaron algunos ensayos catalíticos en un reactor a presión con MoO_3 comercial, los cuales se incluyen en el siguiente apartado.

7.4 ENSAYOS REALIZADOS EN REACTOR AUTOCLAVE

Para aumentar la actividad de los catalizadores heterogéneos, a menudo se trabaja bajo condiciones de reacción más exigentes, en reactores autoclave, de manera que el punto de ebullición del alcohol empleado no limite la temperatura de trabajo y así se pueda trabajar a temperaturas más altas.

En este estudio se empleó un reactor PARR autoclave (Figura 5), dotado de un sistema de agitación mecánica, un controlador de temperatura, un conjunto de válvulas para permitir la presurización y despresurización del reactor y un sistema de muestreo (Figura 6).

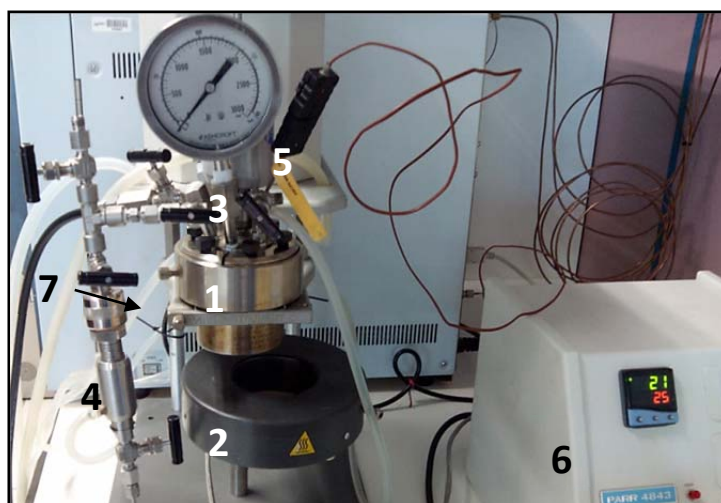


Figura 5. Reactor PARR. Reactor (1), sistema calefacción (2), agitador mecánico (3), sistema de muestreo (4), termopar (5), controlador (6) y sistema de cierre (7).



Figura 6. Detalle del sistema de válvulas para el muestreo. Presurizado (1) y despresurizado (2) del reactor, salida (3) y despresurizado de la muestra (4), circuito refrigerado de muestreo (5).

Para la realización de los experimentos, se procede a la carga de los reactivos (etanol, aceite y catalizador) en el reactor de acero inoxidable, se cierra herméticamente mediante los pernos correspondientes (7 en Figura 5), y se realiza entonces la programación de la temperatura del experimento. Una vez que se eleva la temperatura del medio de reacción hasta aproximadamente 80 °C se presuriza el reactor hasta 30-35 bar inyectando N₂ a través de la válvula 1 (Figura 6). Una vez alcanzada la temperatura del experimento se asigna tiempo cero de reacción.

Transcurrido un tiempo determinado, se procede a extraer muestra del medio de reacción. Para ello se abre y cierra la válvula 3, posteriormente se deja pasar la muestra al depósito refrigerado por medio de la válvula 5, y se despresuriza el sistema de muestreo antes de extraer la muestra por el extremo del conducto. Tras recoger la muestra en un vial, se procede a la limpieza del sistema de muestreo (válvulas 4 y 5 abiertas) mediante la introducción de etanol para arrastrar y disolver los restos de muestra, acetona para facilitar el secado del muestreador y, finalmente, aire comprimido. La muestra extraída se trata de igual forma que

en el caso de los catalizadores básicos; se disuelve con THF, se centrifuga para separar el sólido y se analiza mediante SEC.

A continuación se recogen los principales ensayos realizados en el reactor PARR.

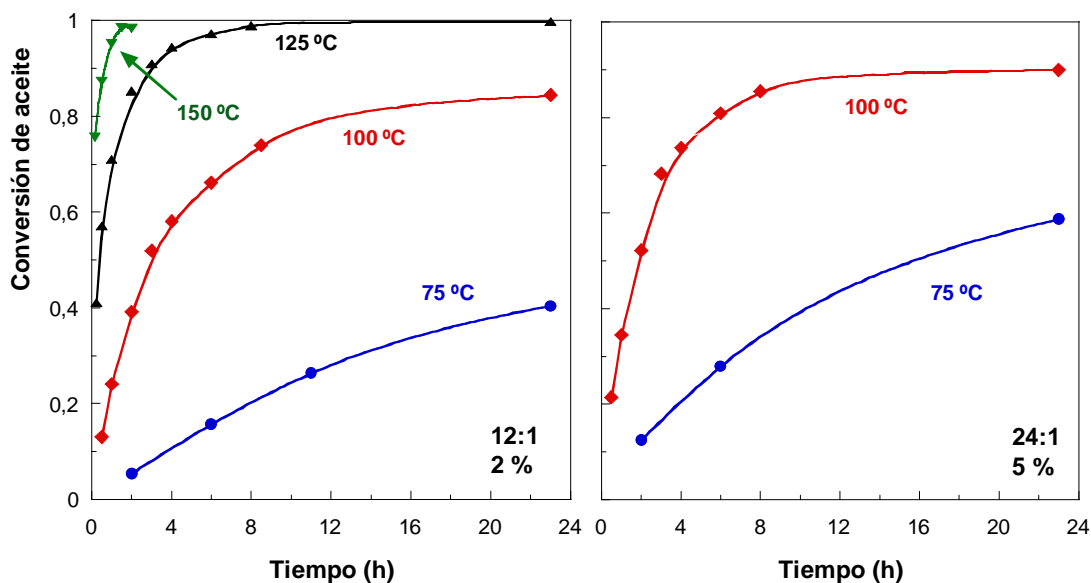


Figura 7. Evolución de la conversión de aceite para reacciones catalizadas por MoO_3 _comercial realizadas a diferentes temperaturas.

Como se observa en la Figura, el aumento de la temperatura mejora notablemente la actividad del catalizador, llegando a conversiones superiores al 80 % en tan sólo 2 h de reacción con una temperatura de 125 °C. Se puede observar cómo el efecto de la temperatura tiene mayor importancia que la carga de catalizador o incluso la proporción de alcohol.

En cuanto a la distribución de compuestos intermedios, (Figura 8), se observa que siguen el patrón típico de reacciones en serie, presentando los diglicéridos un valor máximo en torno al 40 % para conversiones de aceite del 60 %, mientras que el valor máximo del 30-35 % de monoglicéridos aparece a conversiones del 90 % de aceite. La temperatura no parece afectar a la distribución de productos.

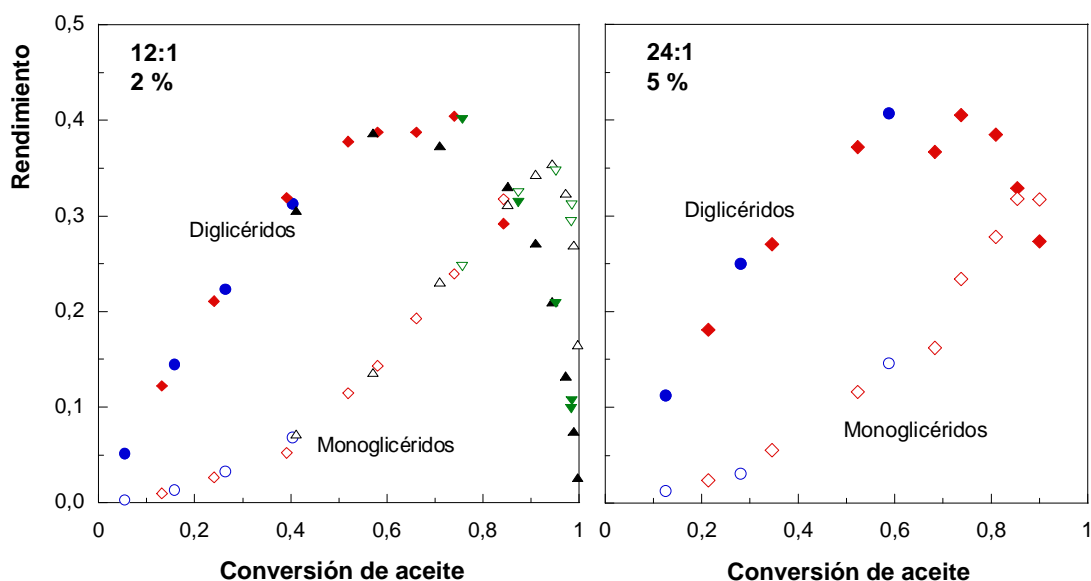


Figura 8. Evolución de los compuestos intermedios para reacciones catalizadas con MoO_3 _comercial realizadas a diferentes temperaturas.

En las reacciones estudiadas se observa una importante cantidad de compuestos intermedios, especialmente de diglicéridos, en comparación con las reacciones de metanolisis catalizadas por sólidos básicos que alcanzaban valores máximos de 10 % para las hidrotalcitas o 25 % para el CaO . En las reacciones de etanolisis realizadas con catalizadores homogéneos, se observaba una mayor presencia de intermedios de reacción, en torno al 20 % para diglicéridos y 30 % de monoglicéridos. En los ensayos realizados con MoO_3 estas cantidades incluso se superan, especialmente en el caso de los diglicéridos.

7.5 CONCLUSIONES

La catálisis ácida puede llegar a jugar un papel importante en la síntesis de biodiésel ya que abre la posibilidad de procesar materias primas de baja calidad como los aceites vegetales ricos en ácidos grasos libres sin necesidad de operaciones de refinado; también los aceites de

fritura residuales y grasas animales. Una ventaja añadida es que la catálisis ácida permite efectuar simultáneamente la esterificación de los ácidos grasos libres y la transesterificación de los triglicéridos, obteniendo biodiésel como producto de ambas reacciones.

En este trabajo se ha explorado el empleo de óxidos metálicos ácidos como catalizadores de la etanolisis de triglicéridos. Estos óxidos están poco estudiados en la síntesis de biodiésel; por otro lado, existen evidencias que apuntan a una mayor eficacia de la catálisis ácida en reacciones de etanolisis en comparación con las de metanolisis.

El estudio inicial con compuestos comerciales ha permitido seleccionar al óxido de molibdeno como un posible candidato como catalizador de etanolisis. Las síntesis efectuadas en el laboratorio no han permitido mejorar las prestaciones del óxido comercial.

Se ha realizado un estudio paramétrico exploratorio con MoO_3 comercial sobre la influencia de las principales variables de operación en la etanolisis de aceite de girasol que ha demostrado que la temperatura es la variable más influyente. Es necesario alcanzar temperaturas de 125-150 °C para que se desarrolle una actividad catalítica considerable. Estas temperaturas se encuentran muy por encima de las del punto normal de ebullición del etanol por lo que es preciso el empleo de reactores a presión.

Otra característica de la etanolisis con catalizador heterogéneo ácido es una producción de productos intermedios notablemente superior a la de la ruta de catálisis básica, ya sea con catalizador homogéneo o heterogéneo.

En definitiva, la catálisis ácida aplicada a la síntesis de biodiésel tiene potenciales ventajas muy atractivas pero también inconvenientes que nacen de la menor actividad y, probablemente, también selectividad en comparación con los catalizadores básicos. En esta línea de trabajo parece prioritario centrar esfuerzos en el desarrollo de catalizadores activos que no requieran condiciones de operación rigurosas.

7.6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Vaccari, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, *Catalysis Today*, 41 (1998) 53-71.
- [2] A. Vaccari, Clays and catalysis: a promising future, *Applied Clay Science*, 14 (1999) 161-198.
- [3] A. Carrero, G. Vicente, R. Rodríguez, M. Linares, G.L. del Peso, Hierarchical zeolites as catalysts for biodiesel production from *Nannochloropsis* microalga oil, *Catalysis Today*, 167 (2011) 148-153.
- [4] A. Corma, State of the art and future challenges of zeolites as catalysts, *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 298-312.
- [5] E. Leclercq, A. Finiels, C. Moreau, Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 78 (2001) 1161-1165.
- [6] K. Narasimharao, D.R. Brown, A.F. Lee, A.D. Newman, P.F. Siril, S.J. Tavener, K. Wilson, Structure-activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalysts for biodiesel production, *Journal of Catalysis*, 248 (2007) 226-234.
- [7] S. Zhang, Y.-G. Zu, Y.-J. Fu, M. Luo, D.-Y. Zhang, T. Efferth, Rapid microwave-assisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 931-936.
- [8] Y.-M. Park, D.-W. Lee, D.-K. Kim, J.-S. Lee, K.-Y. Lee, The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel, *Catalysis Today*, 131 (2008) 238-243.
- [9] J. Janaun, N. Ellis, Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 1312-1320.
- [10] S. Furuta, H. Matsushashi, K. Arata, Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure, *Catalysis Communications*, 5 (2004) 721-723.
- [11] Y.-M. Park, J.Y. Lee, S.-H. Chung, I.S. Park, S.-Y. Lee, D.-K. Kim, J.-S. Lee, K.-Y. Lee, Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO₃/ZrO₂ catalyst for production of biodiesel, *Bioresource Technology*, 101 (2010) S59-S61.
- [12] G.D. Yadav, A.D. Murkute, Preparation of a novel catalyst UDCaT-5: enhancement in activity of acid-treated zirconia—effect of treatment with chlorosulfonic acid vis-à-vis sulfuric acid, *Journal of Catalysis*, 224 (2004) 218-223.
- [13] F. Omota, A.C. Dimian, A. Blik, Fatty acid esterification by reactive distillation: Part 2—kinetics-based design for sulphated zirconia catalysts, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 3175-3185.

- [14] F.M. da Silva, D.M.M. Pinho, G.P. Houg, I.B.A. Reis, M. Kawamura, M.S.R. Quemel, P.R. Montes, P.A.Z. Suarez, Continuous Biodiesel production using a fixed-bed Lewis-based catalytic system, *Chemical Engineering Research and Design*, (2014) In Press, Corrected Proof.
- [15] D.M. Reinoso, D.E. Damiani, G.M. Tonetto, Zinc carboxylic salts used as catalyst in the biodiesel synthesis by esterification and transesterification: Study of the stability in the reaction medium, *Applied Catalysis A: General*, 449 (2012) 88-95.
- [16] K. Gombotz, R. Parette, G. Austic, D. Kannan, J.V. Matson, MnO and TiO solid catalysts with low-grade feedstocks for biodiesel production, *Fuel*, 92 (2012) 9-15.
- [17] G.N. Shao, R. Sheikh, A. Hilonga, J.E. Lee, Y.-H. Park, H.T. Kim, Biodiesel production by sulfated mesoporous titania–silica catalysts synthesized by the sol–gel process from less expensive precursors, *Chemical Engineering Journal*, 215–216 (2013) 600-607.
- [18] A. Jiménez-López, I. Jiménez-Morales, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, Biodiesel production from sunflower oil by tungsten oxide supported on zirconium doped MCM-41 silica, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 335 (2011) 205-209.
- [19] W. Xie, L. Zhao, Heterogeneous CaO–MoO₃–SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil, *Energy Conversion and Management*, 79 (2014) 34-42.
- [20] A.P.S. Chouhan, A.K. Sarma, Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 4378-4399.
- [21] M. Kim, C. DiMaggio, S.O. Salley, K.Y. Simon Ng, A new generation of zirconia supported metal oxide catalysts for converting low grade renewable feedstocks to biodiesel, *Bioresource Technology*, 118 (2012) 37-42.
- [22] J.R.d.O. Lima, Y.A. Ghani, R.B. da Silva, F.M.C. Batista, R.A. Bini, L.C. Varanda, J.E. de Oliveira, Strontium zirconate heterogeneous catalyst for biodiesel production: Synthesis, characterization and catalytic activity evaluation, *Applied Catalysis A: General*, 445–446 (2012) 76-82.
- [23] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, J. Kim, W.J.N. Fernando, Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review, *Applied Catalysis A: General*, 363 (2009) 1-10.
- [24] M. Zabeti, W.M.A. Wan Daud, M.K. Aroua, Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review, *Fuel Processing Technology*, 90 (2009) 770-777.

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES

Los Capítulos 2 a 7 de la presente memoria incluyen al final de los mismos las conclusiones que se han podido extraer como consecuencia del trabajo realizado en cada una de las temáticas abordadas. La exposición realizada a lo largo del Capítulo 1 (Introducción General) permitió justificar el interés de una serie de objetivos que se plantearon para el conjunto de esta Tesis. Ahora, en este capítulo de conclusiones finales, se van a recordar los objetivos inicialmente planteados y se expondrán las conclusiones concretas que se han alcanzado sobre cada cuestión.

- *Comparación entre la metanolisis y etanolisis de triglicéridos.* Se han abordado estas dos reacciones que conducen a la síntesis de biodiésel empleando un catalizador básico homogéneo convencional (NaOH). Contrariamente a lo que pudiera parecer a priori, las reacciones de metanolisis y etanolisis de ácidos grasos presentan diferencias significativas. Gracias a la mayor intersolubilidad de los diferentes compuestos en el caso de la etanolisis, y al efecto cosolvente de los ésteres etílicos de ácido grasos (FAEEs), la etanolisis se desarrolla a efectos prácticos en un medio homogéneo mientras que la metanolisis es una reacción heterogénea bifásica. Este comportamiento tiene una primera consecuencia favorable para la etanolisis, que consiste en mayores velocidades de reacción en comparación con la metanolisis. Sin embargo, esta ventaja se torna en desventaja si se considera la importante cuestión de la separación de los productos finales. En efecto, mientras que al cesar la agitación el medio de reacción de la metanolisis se separa fácilmente en las fases lipídica (biodiésel, FAMES) y alcohólica (glicerol y metanol en exceso), en el caso de la etanolisis la separación no se produce espontáneamente. Es necesario separar previamente el alcohol por evaporación o destilación para provocar la separación de fases; otra alternativa es la adición de glicerina. También es importante señalar que la etanolisis se caracteriza por una mayor concentración de productos intermedios de reacción, diglicéridos, y en especial, monoglicéridos, que tienen una fuerte actividad

como agentes tensoactivos y pueden ser responsables en parte del comportamiento del medio de reacción de la etanolisis.

- *Monitorización y modelado cinético de las reacciones de etanolisis.* En general, son escasos los estudios cinéticos sobre la transesterificación de triglicéridos. Esto afecta a la metanolisis y, muy especialmente, a la etanolisis. En esta tesis se ha formulado un modelo cinético para la etanolisis de aceite de girasol catalizada por NaOH. El estudio realizado viene marcado por la particularidad de que se ha hecho con unos valores de la concentración de catalizador ($< 0,3\%$) que vienen a ser bajos. Las razones de haber elegido estas condiciones son dos. Por un lado, facilitar la tarea de poder acumular un elevado número de datos experimentales en todo el intervalo de valores de la conversión de aceite. Por otro lado, participar del creciente interés que existe en reducir la concentración de catalizador modificando otras variables como la relación molar alcohol/aceite para facilitar las labores de purificación de los productos.

El modelo que se ha formulado considera que el medio de reacción es homogéneo, por lo que no se consideran limitaciones a la transferencia de materia. Se incluyen las tres etapas de la reacción de transesterificación como reacciones reversibles elementales y en las ecuaciones cinéticas la concentración de catalizador aparece de forma explícita con orden de reacción 1. El modelo incorpora dos novedades que no se habían incluido hasta la fecha en los modelos cinéticos de la etanolisis. Se incluyen reacciones de saponificación por reacción de NaOH con los glicéridos y FAEEs con el resultado de que se forman jabones que consumen NOH. El modelo incluye el equilibrio de interconversión hidróxido/etóxido. Esta reacción es en realidad reversible, y es importante porque mientras que el etóxido es la especie catalíticamente activa, el hidróxido interviene en las reacciones de saponificación que constituyen la ruta por la que el catalizador se desactiva.

El modelo describe satisfactoriamente la influencia de las principales variables de operación, proporciona la conversión de aceite y los rendimientos a todos los productos de reacción, incluyendo los intermedios, y permite describir el fenómeno por el cual las reacciones pueden llegar a detenerse por consumo del catalizador en situaciones en las que la concentración de catalizador y el exceso del alcohol son bajos.

Por lo que respecta a la monitorización de la reacción de etanolisis, se ha intentado hacer un seguimiento a través del cambio de la velocidad de propagación del sonido en el medio de reacción. Este procedimiento fue desarrollado con éxito por nuestro grupo de investigación para la reacción de metanolisis. En el caso de la etanolisis, el modelo que se ha formulado para convertir el registro de la velocidad no tiene la fiabilidad necesaria para poder ser aplicado en la práctica debido a la falta de sensibilidad de la velocidad del sonido con respecto a los cambios de composición del medio de reacción de la etanolisis de aceite de girasol.

- *Estudio de la adecuación de distintos tipos de catalizadores homogéneos (básicos y ácidos) a las reacciones de transesterificación.* El conjunto del trabajo desarrollado en esta Tesis ha supuesto la realización de numerosísimos experimentos que han permitido ganar conocimiento sobre los sistemas de reacción que se han sometido a estudio. Sobre la adecuación de los tipos de catalizadores, nuestra experiencia permite afirmar que los catalizadores homogéneos básicos (NaOH) son muy efectivos tanto para la metanolisis como para la etanolisis de triglicéridos, aunque la formación de jabones puede llegar a ser un problema notable, que parece más importante en el caso de la etanolisis que en el de la metanolisis. A propósito de los catalizadores ácidos homogéneos, son más efectivos en la etanolisis que en la metanolisis. Este hecho unido al mencionado problema de la formación de jabones hacen que la catálisis ácida homogénea sea una opción atractiva para la etanolisis de aceites de baja calidad (residuales, grasas animales y aceites sin refinar de elevada acidez). Los catalizadores

homogéneos permitirían la esterificación y transesterificación simultáneas de los ácidos grasos libres y los triglicéridos, respectivamente.

- *Preparación, caracterización y estudio del comportamiento de nuevos catalizadores heterogéneos tanto de naturaleza básica como ácida.* Los catalizadores heterogéneos presentan a priori una serie de potenciales ventajas sobre los homogéneos que pueden beneficiar sensiblemente varios aspectos de los procesos de producción de biodiésel. Con respecto a los catalizadores básicos, en esta Tesis, el esfuerzo se ha centrado en el óxido de calcio (CaO) como catalizador de metanolisis. Este compuesto ha sido ampliamente utilizado en estudios sobre la síntesis de biodiésel. Basa su atractivo en su abundancia, bajo coste y elevada actividad en la reacción de transesterificación de triglicéridos. Presenta el inconveniente de ser muy sensible a la contaminación con el CO₂ y la humedad atmosféricas, lo que provoca pérdida de actividad. Como resultado, es necesario activar el sólido, por ejemplo, mediante calcinación a alta temperatura. Se debe ser extremadamente cuidadoso con este material en todos los aspectos experimentales para conseguir resultados reproducibles.

El CaO se transforma en gliceróxido de calcio (Ca(C₃H₇O₃)₂) por reacción con el glicerol que se produce en la propia reacción. El gliceróxido es activo en la reacción de metanolisis, pero también muy soluble en metanol, y podría ser el principal responsable de la falta de estabilidad del CaO en el medio de reacción y de que exista una muy importante contribución de catálisis homogénea en el proceso por disolución de especies de Ca.

El trabajo llevado a cabo con estos materiales ha posibilitado identificar un compuesto de Ca que aún no había sido empleado como catalizador. Se trata del glicerolato de Ca (Ca(C₃H₆O₃)) que se puede sintetizar haciendo reaccionar Ca(OH)₂ con glicerol. El sólido es activo en la síntesis de biodiésel y muy poco soluble en metanol en comparación

con el gliceróxido. Constituye un buen candidato para el desarrollo de catalizadores heterogéneos de transesterificación.

Por lo que respecta a los sólidos ácidos aplicados a la etanolisis de aceite de girasol, se ha identificado al óxido de molibdeno (MoO_3) como un posible candidato. El principal problema consiste en que para alcanzar conversiones razonables es preciso trabajar a altas temperaturas lo que obliga a emplear reactores capacitados para operar a presión.

- *Estudio de nuevos catalizadores heterogéneos soportados y catalizadores estructurados.* Al intentar soportar Ca sobre soportes convencionales (sílice y alúmina) se han encontrado problemas de excesiva interacción a las temperaturas a las que es preciso activar el CaO. El mejor resultado de actividad ha correspondido al sistema Ca/CeO₂ pero el catalizador resultó muy inestable frente a la lixiviación del Ca en el medio de reacción. Tampoco se consiguieron buenos resultados de estabilidad con combinaciones másicas Ca-Ce.

El empleo de catalizadores estructurados en la síntesis de biodiésel supone un paso adelante importante con respecto a los catalizadores heterogéneos. A las potenciales ventajas de estos últimos se añadirían las de facilitar la separación del catalizador del medio de reacción y las de poder avanzar hacia la intensificación del proceso. No obstante, los retos también aumentan ya que a los ya conocidos de la actividad y estabilidad en el medio de reacción se suma el de la adherencia de la fase activa a la estructura del catalizador.

Se han formulado una serie de suspensiones de hidrotalcita Mg-Al para la preparación por washcoating de catalizadores estructurados sobre monolitos metálicos (acero, Fecralloy). El objetivo que ha guiado el trabajo ha sido mejorar los resultados de los tests de adherencia. Se ha llegado a alcanzar resultados aceptables tras una selección del disolvente de la suspensión, resultando el metanol ser el más adecuado, y la

incorporación de sepiolita como aditivo. Los resultados catalíticos con los materiales estructurados han sido buenos desde el punto de vista de la actividad: alta conversión de aceite y bajos rendimientos a los productos intermedios. Sin embargo, se han presentado problemas de estabilidad ocasionados por el hecho de que el medio de reacción resulta particularmente agresivo de manera que unos buenos resultados de adherencia en los ensayos estándar no tiene porqué implicar una buena adherencia en el medio de reacción. Es razonable esperar que una mayor profundización en el desarrollo de formulaciones mejoradas de las suspensiones pueda mejorar a su vez el comportamiento de los catalizadores.

Se ha llevado a cabo un estudio de la formulación de suspensiones de Ca-Ce en el que se ha comprobado que el disolvente o vehículo empleado, así como la presencia de ciertos aditivos, hacen que el catalizador pueda presentar un comportamiento muy diferente en lo que respecta a su actividad catalítica y adherencia. Con el sistema Ca-Ce es preciso equilibrar la composición de la suspensión para conseguir un buen balance actividad/adherencia. Los resultados obtenidos han sido positivos en primera instancia. Sin embargo, al reutilizar el catalizador en un segundo ciclo de reacción se ha registrado una importante pérdida de actividad asociada a la lixiviación de aproximadamente la mitad del Ca inicialmente presente en el catalizador. Cabe esperar que mediante un esfuerzo adicional en la formulación de las suspensiones y de la propia fase activa se consiga mejorar de forma sustancial el comportamiento de estos catalizadores

- *Evaluación de la estabilidad de los sólidos empleados atendiendo a su solubilidad en el medio de reacción y su posible recuperación y reutilización.* Esta cuestión se ha ido mencionando en varias ocasiones en los puntos anteriores. La pérdida de fase activa durante la reacción es probablemente el principal problema al que se enfrenta el empleo de catalizadores heterogéneos para la síntesis de biodiesel. También es por

tanto el principal reto que hay que abordar en el futuro para conseguir un catalizador heterogéneo eficaz para la síntesis de biodiésel.

ANEXO

**PUBLICACIONES RESULTANTES DE ESTA TESIS
DOCTORAL**



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Research and Design

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cherd

IChemE

Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts

Inés Reyero, Gurutze Arzamendi, Luis M. Gandía*

Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía s/n, Edificio de los Acebos, E-31006 Pamplona, Spain

ABSTRACT

Although CaO is one of the most studied basic heterogeneous catalysts for the synthesis of biodiesel, there are important issues that have been addressed by only a few research groups and that deserve further investigation. This is the case of the difficulties introduced by the poisoning of CaO upon exposure to ambient air and the role played by CaO-glycerol complexes on the catalytic performance. The purpose of this work is to provide new information on these issues in order to contribute to a better understanding of the underlying phenomena. Four commercial CaO samples have been considered to investigate their activation and stability under reaction conditions. In addition, calcium glycerolate, and, for the first time, calcium glycerolate, have been synthesized and compared with the materials obtained from the commercial samples. The solids have been characterized with special emphasis on the assessment of their basic properties. The catalytic tests revealed big differences between the performance of the commercial solids that were substantially reduced after calcination and, specially, Ca-glycerolate formation during reaction. Ca-glycerolate was the most resistant catalyst to ambient air although it was characterized by a low initial activity. Ca-glycerolate could be reutilized for at least 5 reaction cycles without activity loss.

© 2013 The Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Biodiesel; Calcium glycerolate; Calcium glyceroxide; Calcium oxide; Methanolysis; Transesterification

1. Introduction

Last decade has seen significant research in the area of alternative fuels especially on biodiesel as a promising alternative for petroleum diesel due to its environmentally favorable properties such as non-toxicity, extremely low sulfur content, and highly renewable character. Despite the uncertain current legislative context, biodiesel consumption for the transport sector continues growing in the European Union (EU). Most recent data reveal a consumption increase from 11.02 Mtoe in 2011 to 11.41 Mtoe in 2012. France, Germany and Spain are the top biodiesel consumers in the EU (EurObserv'ER, 2013).

The production of biodiesel requires a catalyst which promotes the transesterification of the triglycerides that compose the vegetable oils or animal fats with methanol (methanolysis) to give the corresponding fatty acid methyl esters (FAMES or biodiesel) and glycerol. This reaction is typically conducted

using homogeneous catalysts such as sodium and potassium hydroxides or methoxides that are easily dissolved in the alcohol and are very active (Arzamendi et al., 2007). However, the use of these alkali compounds raises some important drawbacks that increase the production costs and affect the environmental impact of biodiesel manufacture: (i) very high amounts of water are required to wash the produced biodiesel in order to remove soaps and rests of the catalyst; (ii) the wastewater produced after washing requires suitable management; (iii) the catalyst cannot be reutilized; (iv) the purity of the crude glycerol produced is very low, being thus necessary its intensive refining, which reduces the profit margins of glycerol commercialization (Bourmay et al., 2005).

The use of solid heterogeneous and structured catalysts instead of the conventional homogeneous ones is being thoroughly investigated in the recent years in order to solve the above-mentioned problems of the conventional processes

* Corresponding author. Tel.: +34 948 169605; fax: +34 948 169606.

E-mail address: lgandia@unavarra.es (L.M. Gandía).

Received 31 July 2013; Received in revised form 9 September 2013; Accepted 16 November 2013
0263-8762/\$ – see front matter © 2013 The Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.017>

Please cite this article in press as: Reyero, I., et al., Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. Chem. Eng. Res. Des. (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.017>

of biodiesel production (Lotero et al., 2006; Di Serio et al., 2008; Lee et al., 2009; Zabati et al., 2009; Dimian et al., 2010; Kiss et al., 2010; Sharma et al., 2011; Wilson and Lee, 2012). The heterogeneously-catalyzed production of biodiesel is a simpler process; it involves less unit operations because no neutralization and washing steps are required. The catalyst can be reutilized and high-purity glycerol is obtained as byproduct. Nevertheless, the heterogeneous catalysts have some disadvantages for this reaction, mainly low specific activity and very often, lack of sufficient stability under reaction conditions.

A series of articles has been published that review the extensive work performed in the last years on the methanolysis of vegetable oils using heterogeneous catalysts (Helwani et al., 2009; Vyas et al., 2010; Endalew et al., 2011; Borges and Díaz, 2012; Santacesaria et al., 2012). It is worth mentioning the great variety of solid materials that have been considered as catalysts including bulk calcium and magnesium compounds (Gryglewicz, 1999, 2000; Dossin et al., 2006; Reddy et al., 2006; López Granados et al., 2007; Arzamendi et al., 2008a; Kouzu et al., 2008; Wang et al., 2008; Z. Wen et al., 2010), alumina- and silica-supported catalysts (Kim et al., 2004; Ebiura et al., 2005; Xie et al., 2006; Xie and Li, 2006; Arzamendi et al., 2007, 2008a, 2008b; Du et al., 2008; Verziu et al., 2009; Zabati et al., 2010), zeolites (Leclercq et al., 2001; Suppes et al., 2004; Brito et al., 2007), hydrotalcites (Liu et al., 2007; Xi and Davis, 2008, 2009; Lee et al., 2009; Zabati et al., 2009; Navajas et al., 2010, 2012; Sharma et al., 2011; Reyero et al., 2013a, 2013b) as well as some acid solids (Lotero et al., 2005; Helwani et al., 2009). These materials have been evaluated over wide ranges of operating conditions with variable levels of success.

Calcium oxide (CaO) is one of the most thoroughly investigated transesterification catalysts for biodiesel production due to its availability, low cost, and good catalytic performance under mild reaction conditions. Very interesting reviews on this subject have appeared in the recent years (Boey et al., 2011; Kouzu and Hidaka, 2012). Peterson and Scarrah (1984) published one of the first articles on the use of CaO as heterogeneous methanolysis catalyst. These authors reported on the use of CaO supported on MgO, Al₂O₃ and SiO₂ among other heterogeneous catalysts. CaO on MgO was found to be the most active catalyst and the promotional effect observed for MgO was interpreted as an evidence of a bifunctional reaction mechanism. Since the publication of this pioneering work, a number of papers have appeared on CaO supported on mesoporous silicas such as SBA-15 (Albuquerque et al., 2008; Sun et al., 2010), alumina (Umdu et al., 2009; Zabati et al., 2009; Pasupulety et al., 2013), zeolites (Wu et al., 2013), and several carbon materials such as activated carbon and graphite oxide (Zu et al., 2010, 2011; Wan and Hameed, 2011). In general, these studies show a superior catalytic performance of supported CaO compared to the unsupported material attributed to the positive effect of the chemical and textural properties of the supports on the dispersion of CaO nanoparticles. An improved stability of the supported CaO against leaching (Albuquerque et al., 2008; Zabati et al., 2009) and water and free fatty acids effects (Sun et al., 2010; Wu et al., 2013) was also claimed in some cases. Besides the use of supported CaO, calcium oxide has been also considered as support of basic compounds such as KF (L. Wen et al., 2010), CsF (Liu et al., 2012) and ZnO (Kumar and Ali, 2013). This is an interesting strategy because strong basicity is developed associated to the compounds formed on the CaO surface which lead to an increased catalytic activity. The possibility of obtaining CaO and other calcium

compounds from organic and mineral sources has encouraged numerous studies on methanolysis catalysts derived from food industry wastes such as shells (Boro et al., 2012; Viriya-empikul et al., 2012) and calcium-containing minerals such as calcite and dolomite (Ngamcharussrivichai et al., 2007, 2010; Yoosuk et al., 2010, 2011). Similarly, a variety of synthetic calcium compounds, e.g. Ca-Zn mixed oxides (Ngamcharussrivichai et al., 2008), calcium zincate (Rubio-Caballero et al., 2009), hydrocalumite (Campos-Molina et al., 2010), calcium silicates (Hsin et al., 2010; Sun et al., 2011), and Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (Wang et al., 2013) have been investigated as potential methanolysis catalysts.

In spite of the impressive amount of studies that have been published in the open literature on the use of CaO-based compounds as methanolysis catalysts there are some important issues that still require further investigation: (i) variability and discrepancies among the published results due to the effects of the ambient CO₂ and H₂O on the properties of CaO; (ii) stability of CaO under reaction conditions; (iii) role of calcium glyceroxide or other possible calcium compounds on the catalysis of CaO for methanolysis reactions (Wheeler, 1931). It is well-known that one of the most important practical limitations of basic catalysts is that their surface becomes rapidly contaminated upon exposure to ambient air due to the chemisorption of CO₂ and H₂O that lead to inactive carbonates and hydroxyl groups, respectively. This is also a big problem regarding the investigation of these catalysts because poisoning introduces lack of reproducibility and discrepancies among the observations from different laboratories. Very recently, Besson and Favegeon (2013) have highlighted the surprising deficiency that exists on the knowledge of the CaO/CaCO₃ system in spite of its wide use. This issue has been addressed by several researchers; particularly López Granados et al. (2007, 2009a) have studied the thermal activation of CaO as well as the protection of the activated CaO by mixing with a small amount of biodiesel to form a paste that is introduced afterwards into the reactor. Thermal activation of CaO is very frequently utilized (Zhu et al., 2006; Kouzu et al., 2010a; Verziu et al., 2011); alternatively, immersion of the solid particles in methanol (Kawashima et al., 2009) and biodiesel containing small amounts of other glycerides and methanol (López Granados et al., 2010) have been also proposed as activation procedures. As for the leaching of CaO, some of the most recent studies show that it cannot be understood as a simple dissolution of the oxide in methanol. Indeed, leaching, and then, a homogeneous contribution of the liquid phase to the methanolysis reaction is directly related to the formation of calcium diglyceroxide by reaction of CaO and the glycerol produced during the reaction itself. López Granados et al. (2009b) measured the solubility of CaO in several liquids relevant to the biodiesel synthesis. It was found that the solubility of CaO in methanol was an order of magnitude lower than in glycerol-methanol and biodiesel-glycerol-methanol mixtures. The larger solubility in the mixtures containing glycerol was due to the formation of calcium diglyceroxide that is more soluble in these mixtures than CaO in methanol. This fact does not invalidate the use of CaO as methanolysis catalyst. As pointed out by these authors, CaO can be reutilized for a reasonably large number of reaction cycles provided that the catalyst loading is above 1 wt.% referred to the oil. Calcium diglyceroxide is an active catalyst for the synthesis of biodiesel and its properties and role in the methanolysis reaction have provoked a considerable interest (Kouzu et al., 2008, 2009a, 2009b, 2010b; López Granados et al.,

Please cite this article in press as: Reyero, I., et al., Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. Chem. Eng. Res. Des. (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.017>

2009b, 2010; Hsieh et al., 2010; Urasaki et al., 2012; León-Reina et al., 2013).

In the present work, an investigation on sunflower oil methanolysis over a series of commercial samples of calcium oxide as heterogeneous catalysts was carried out. Special attention has been paid to the variability introduced by the several samples as well as to the activation required to improve the catalytic performance. Moreover, in order to contribute to a better understanding of the behavior of CaO under working conditions, calcium glyceroxide and a new catalyst, calcium glycerolate, were synthesized, characterized and tested in the methanolysis of sunflower oil with focus on their stability and reusability. Although there are previous studies about calcium glyceroxide, so far, no data have been reported on its stability during reaction and storage as well as in the characterization of its basic properties except for a measurement of the basic strength by Kouzu et al. (2008). In the case of calcium glycerolate, to our knowledge, there are no previous reports on its performance as catalyst for the synthesis of biodiesel.

2. Experimental

2.1. Catalysts preparation

Four commercial samples of calcium oxide were used in this work; two of them corresponded to the same product reference but different batches from Sigma-Aldrich (99.9% purity), and were labeled as CaO S1 and S2, respectively. The other two solids were from Alfa Aesar (99.95% purity), the first one CaO 20 mesh powder (labeled as A20) and the other was CaO <10 micron powder (labeled as A10). S2, A10 and A20 were purchased for this study about 1 year ago, whereas S1 was stored in the laboratory for approximately 5 years. These solids were used both as-received and after calcination at 1000 °C for 2 h in air for thermal activation. After being used in the transesterification reaction, the catalysts were recovered through filtration, washed abundantly with tetrahydrofuran (THF, Scharlau HPLC grade) and dried overnight at 60 °C under vacuum. These solids were referred to as used.

Additionally, two calcium compounds were synthesized for the present work. One of them was calcium diglyceroxide (or simply glyceroxide) prepared by combining calcium oxide as-received or calcined with glycerol and methanol. The synthesis conditions were similar to those of a typical sunflower oil methanolysis reaction. In this case, 3 g of CaO were mixed with 10 g of glycerol (Sigma Aldrich, 99%) and 44 g of methanol (Scharlau HPLC grade). This mixture was heated at 60 °C and left under mechanical agitation for 3 h. As the reaction proceeds, the solid color changes from white to pale yellow. The resulting solid was recovered by filtration, washed twice with THF and dried overnight at 60 °C under vacuum. The resulting solid, labeled as Ca-glyceroxide, was stored protected from the ambient air.

Another solid was synthesized from a mixture of Ca(OH)₂ (Merck, PA) and glycerol, using a mass ratio of 1:10 according to Taylor et al. (1992). The reaction was carried out at 180 °C for 2 h in a Parr® 4560 autoclave reactor. After this time, the solid was recovered and washed twice with ethanol (Scharlau HPLC grade). Then the solid was dried overnight at 60 °C under vacuum. Then resulting solid, named Ca-glycerolate was stored protected from the ambient air.

2.2. Catalysts characterization

X-ray diffraction (XRD) patterns of the powdered as-received, calcined and synthesized samples were obtained using a D-Max Rigaku diffractometer operating at 40 kV and 80 mA with a Cu anode and a graphite monochromator ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), scanning range 3–85° (2 θ), scan step size of 0.03° and 1 s/step.

The N₂ adsorption-desorption isotherms at –196 °C were measured by the static method in an automatic volumetric Micromeritics Gemini V 2020 adsorption analyzer. Specific surface areas (S_{BET}) were calculated using the BET method from the nitrogen adsorption isotherms. Specific total pore volumes (V_p) were assessed from the amount of nitrogen adsorbed at a relative pressure of 0.99.

Thermogravimetric analyses (TGA-DTG) were performed in a Seiko Exstar 6000 thermobalance under air flow and heating rate of 10 °C/min. FTIR measurements were performed with a Nicolet 360 spectrometer using the KBr pellet technique. The infrared spectra were recorded at room temperature in the range of 800–4000 cm^{–1}, with 300 scans and 4 cm^{–1} resolution.

The basic properties of the solids were determined through tests with Hammett indicators and temperature programmed desorption of CO₂ (CO₂-TPD). The basic strength (H_L) was determined by the method based on the color change of Hammett indicators. H_L is approximately given by the pK_a of the indicator showing, upon adsorption, a color intermediate between those of the acidic and basic forms. The indicators employed in this work were (their pK_a values are given between parentheses): bromothymol blue (7.2), phenolphthalein (9.3), thimolphthalein (9.9) and alizarine yellow (11.0). The determination of H_L was carried out placing about 100 mg of the solid in a test tube, adding about 2 cm³ of a solution of the indicator in methanol and shaking vigorously. After equilibration, the suspension was examined for color change. Regarding the measurement of the basicity, suspensions with 50 mg of the solid in 20 cm³ of methanol containing the indicator were prepared and maintained during 1 h under vigorous stirring. The suspensions were titrated with solutions 0.01 M of benzoic acid in methanol.

CO₂-TPD experiments were carried out in a Micromeritics 2900 apparatus equipped with a TCD detector, a U-shaped quartz reactor working at atmospheric pressure, and a programmable furnace with temperature control. Typically, about 100 mg of the solid was placed on a plug of quartz wool; the temperature was monitored by a thermocouple in contact with the catalyst bed. CO₂ desorption profiles were recorded by monitoring the TCD signal from about room temperature to 1000 °C at a heating rate of 10 °C/min. In the case of calcined solids, the thermal treatment was carried out in situ to avoid contamination by atmospheric CO₂. The samples were loaded into the reactor and a first treatment was performed at 1000 °C for 2 h under flowing air (50 cm³/min) to remove adsorbed water and surface hydroxides and carbonates. After cooling to room temperature, 25 cm³/min of 10 vol.% CO₂ in He was fed for 1 h and then, the flow was changed to 50 cm³/min of He. The temperature was increased up to 100 °C to remove physically adsorbed CO₂, cooled again to room temperature, and after waiting 20 min for TCD signal stabilization, the temperature program was run. In the case of the as-received samples, the method was similar except for the previous calcination step. The sample was loaded into the reactor and the stream of the CO₂-He mixture was directly fed. The rest of the experiment was performed in the same manner as above-described. Ca-glyceroxide and Ca-glycerolate decompose under thermal

Please cite this article in press as: Reyero, I., et al., Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. Chem. Eng. Res. Des. (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.017>

treatment so it was not possible to characterize these samples by CO_2 -TPD.

2.3. Transesterification reactions

Refined sunflower oil (Urzante, Navarra, Spain, acid value of 0.07 mg KOH/g) and HPLC grade methanol (Scharlau) were selected as the reactants. All catalytic tests were carried out with a methanol/oil molar ratio of 12, catalyst concentration of 2 wt.% referred to the oil mass, atmospheric pressure and 60 °C. Reactions were conducted in a slurry 100 cm³ closed jacketed batch reactor equipped with a thermocouple for temperature monitoring, a polyamide tube with a valve to facilitate sampling and magnetic stirring. Temperature was controlled with a thermostatic water bath.

To reduce the risk of contamination by atmospheric CO_2 and water, the catalysts, with or without previous activation treatment, were quickly transferred to the reactor containing the sunflower oil at the reaction temperature. Tempered methanol was then added to start the reaction. The performance of the different catalysts was monitored by collecting samples at several reaction times. After extraction from the reactor with a syringe, samples were centrifuged to remove the catalyst and diluted with tetrahydrofuran (THF, Scharlau, HPLC grade). Once filtered with Acrodisc® filters with 0.2 µm PTFE membrane, samples were analyzed by size exclusion chromatography (SEC) with differential refractive index detector at room temperature as described elsewhere (Arzamendi et al., 2006).

3. Results and discussion

3.1. Catalysts characterization

The XRD patterns of the as-received commercial CaO solids considered in this work are shown in Fig. 1. As can be seen, these samples exhibit, in addition to the typical diffraction peaks of CaO at 2θ of 32°, 37°, 54°, 64°, 67° and 79.7°, the characteristic peaks of calcium carbonate (CaCO_3 , calcite) at 18°, 34°, 47.2° and 50.8° and, particularly in the case of S1, the presence of calcium hydroxide (Ca(OH)_2 , portlandite) is confirmed through the diffraction peak at 2θ of 29.4°. This last peak is very weak in the pattern of S2 and A10 that also seems to contain Ca(OH)_2 . So, although the commercial solids are essentially CaO, they contain much less, although significant, amounts of CaCO_3 , and in some cases, also Ca(OH)_2 that presumably have been formed during product storage. As judged from the peaks definition the crystallinity of S1, the sample containing more Ca(OH)_2 , is lower than that of the rest of the commercial samples.

After calcination at 1000 °C both CaCO_3 and Ca(OH)_2 decompose and the only diffraction peaks that can be appreciated in the XRD patterns of a recently calcined sample are those of CaO. This can be seen in Fig. 2 for the samples originated from the solid A10. Similar results were obtained with the rest of the commercial samples.

It can be also seen in Fig. 2 that the XRD pattern of the calcined A10 sample used as methanolysis catalyst is clearly different from that of CaO indicating that the original catalyst is transformed into a new material during the course of the biodiesel synthesis reaction.

As a matter of fact, the diffraction pattern of the used solid matches that of the so-called Ca-glyceroxide obtained after the reaction of CaO with glycerol. The characteristic peaks at

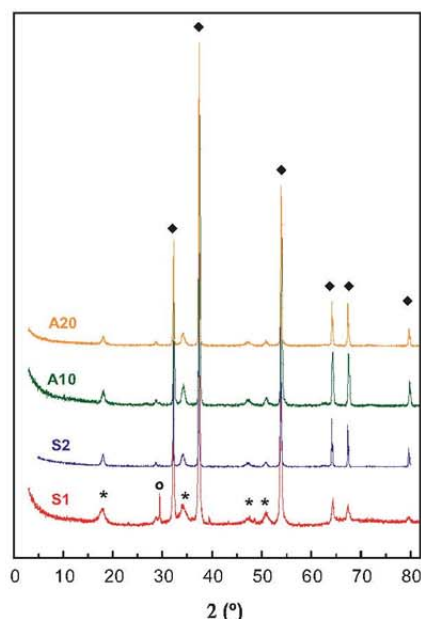


Fig. 1 – XRD patterns of the as-received commercial CaO solids. Symbols correspond to characteristics diffraction peaks of CaO (♦), CaCO_3 calcite (○), and Ca(OH)_2 portlandite (*).

2θ of 8.2°, 10.2°, 21.2°, 24.4°, 26.6°, 34.4° and 36.2° are coincident with the values reported by Fujii and Kondo (1968) and Kouzu et al. (2008, 2009a, 2010b) for Ca-glyceroxide, a solid with chemical formula $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$. According to a recent study by León-Reina et al. (2013), the structure of this compound is formed by tetramers ($\text{Ca}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_8$) held together by a complex hydrogen-bond network. On the other hand, the XRD pattern of the solid synthesized through the reaction of CaO and glycerol at 180 °C with characteristic peaks at 2θ of 22°, 29.5°, 32.6°, 34°, 37.8° and 45° is coincident with that of Ca-glyceroxide $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$ in accordance with Taylor et al. (1992). The glycerolates of transition metals have similar structures. In the case of Zn it consists in hexagonal prisms randomly distributed or aligned face-to-face leading to microstacks depending on the morphology of the starting metal oxide (Rémiás et al., 2009). However, Taylor et al. (1992) found that the crystal structure of Ca-glyceroxide is markedly different, showing an orthorhombic unit cell. These authors indicated that the structure is identical to that of a complex described by Wheeler (1931) in which Ca is coordinated to 2 vicinal oxygen atoms of the organic moiety.

The TGA-DTG profiles of the synthesized solids are shown in Fig. 3. In the case of Ca-glyceroxide, three well-defined weight loss steps can be observed. The first and second ones at 200 °C and between 300 and 400 °C with weight losses of about 30 and 20%, respectively, likely correspond to the decomposition/oxidation of the organic portion to yield CaCO_3 (Kouzu et al., 2010b; León-Reina et al., 2013). The final weight loss of 20% registered between 600 and 700 °C should correspond to the decomposition of the carbonate to CaO. The total weight

Please cite this article in press as: Reyero, I., et al., Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. Chem. Eng. Res. Des. (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.017>

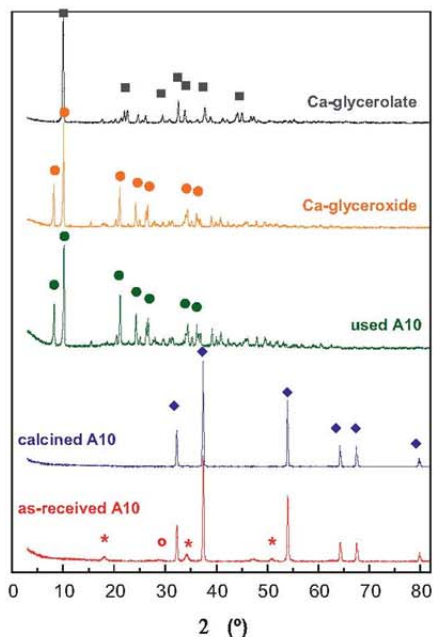


Fig. 2 – XRD patterns of the samples indicated. Symbols correspond to characteristics diffraction peaks of CaO (◆), calcite (○), portlandite (▼), Ca-glyceroxide (●) and Ca-glycerolate (■).

loss of 69% is lower than the theoretical value of 74.7% corresponding to a solid with formula $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2$. This difference could be attributed to an incomplete conversion of CaO into the glyceroxide during the synthesis. As for Ca-glycerolate, the patterns show a more complex behavior with a first weight loss of about 6% between 100 and 150 °C and a loss of 23% between 350 and 400 °C in a multistep process. The final weight loss between 600 and 725 °C leading to the formation of CaO reached 31% in this case. The total weight loss of 60% is slightly higher than the theoretical value of 56.9% corresponding to a material with formula $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)\text{Ca}$.

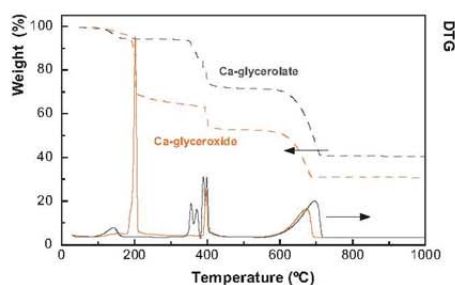


Fig. 3 – TGA and DTG profiles of the synthesized Ca-glyceroxide and Ca-glycerolate compounds.

Regarding the textural properties, the specific surface areas of the solids considered in this study are included in Table 1. The specific surface areas are, in general, very low. Among the as-received materials, only S1 stands out with a value of 23 m²/g and specific total pore volume of 0.179 cm³/g. For the rest of the samples, the corresponding values are within 2–3 m²/g and 0.007–0.011 cm³/g, respectively. Little changes can be appreciated for the calcined and used solids, except for S1. In this last case, the specific surface area decreases to 6 and 4 m²/g for the calcined and used materials, respectively. The different textural properties exhibited by S1 could be related to its lower crystallinity, as mentioned when discussing the XRD results (see Fig. 1). Obviously, the crystallinity should improve after calcination at 1000 °C, in accordance with the loss of textural properties found for calcined S1. As for the used samples, it should be pointed out that they are in reality Ca-glyceroxide and their specific surface areas are similar to that of the as-received and calcined samples, again with the exception of used S1. The specific surface areas are of the order of 4–6 m²/g, so slightly higher than that of the used solids. Ca-glycerolate exhibits a very low surface area of 2 m²/g that is much lower than that of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ used for its synthesis. In general, the results obtained with the synthesized materials are similar to the ones reported in the literature (Kouzu et al., 2008, 2009a).

The basicity and basic strength (H_b) of the solids are the most important properties regarding their application as catalysts for the methanolysis of triglycerides. The results of the characterization of the several materials with methods based on the use of Hammett indicators are included in Table 2. It is well-known that these methods have important limitations, so the results included in this table can be considered only as indicative of possible general trends. Regarding the commercial solids, it can be seen that the basic strength of the as-received materials is similar, except for S1 that exhibits stronger basic sites. The basicity of this sample is also higher when expressed per solid unit mass, but when the specific surface areas of the several solids are taken into account, it can be seen that S2 and A20 have the highest specific basicities. It is apparent that the commercial samples show a significant variability of the basic properties, even from batch to batch for a given commercial product. This may be due to the different origin of the samples, as well as by probably different thermal history during manufacturing (e.g. calcination temperature) and the effect of the storage conditions, leading to different basic characteristics.

Upon calcination, the basic strength of both A10 and A20 increase; however, H_b does not change for S2 whereas it seems to decrease for S1. It could be speculated that the coexistence of CaO, CaCO_3 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on the surface of S1 allows the establishment of cooperative effects between different sites resulting in a high net basic strength for S1. After the thermal decomposition of surface calcium hydroxides, carbonates and perhaps bicarbonates and hydroxycarbonates H_b would decrease for calcined S1. Regarding the basicity, as calcination gives rise also to changes of the surface area, it is more convenient to consider the basicity referred to the specific surface area. It can be seen this way that, in general, the density of active sites increases after calcination, in accordance with cleaner CaO surfaces.

The used solids are Ca-glyceroxide and maintain the basic strength of the original calcined catalysts, but their basicity becomes higher. Synthesized Ca-glyceroxide also exhibits high specific basicity and basic strength so it seems that this compound is characterized by improved basic properties with

Please cite this article in press as: Reyero, I., et al., Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. Chem. Eng. Res. Des. (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.017>

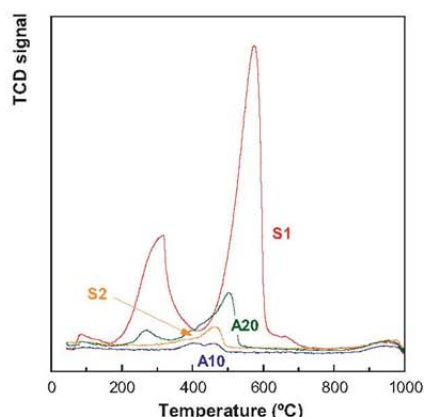
Table 1 – Specific surface area of the solids indicated.

	BET surface area (m ² /g)				
	As-received	Calcined	Used	Glyceroxide	Glycerolate
S1	23	6	4	6	–
S2	2	2	4	–	–
A10	3	2	2	4	–
A20	3	3	3	5	–
Ca(OH) ₂	18	–	–	–	2

Table 2 – Basic strength (H_L) and basicity of the samples indicated according to the Hammett indicators and titration with benzoic acid methods.^a

	Sample	Basic strength (H _L)	Basicity	
			(mmol/g)	(mmol/m ²)
As received	S1	9.9 < H _L < 11	2.4	0.10
	S2	7.2 < H _L < 9.3	1.1	0.55
	A10	7.2 < H _L < 9.3	0.5	0.17
	A20	7.2 < H _L < 9.3	1.1	0.37
Calcined	S1	9.3 < H _L < 9.9	1.5	0.25
	S2	7.2 < H _L < 9.3	1.6	0.80
	A10	9.3 < H _L < 9.9	1.1	0.55
	A20	9.3 < H _L < 9.9	0.9	0.30
Used	–	9.3 < H _L < 9.9	7.0	2.1
Ca-glyceroxide	–	9.9 < H _L < 11	5.5	1.1
Ca-glycerolate	–	7.2 < H _L < 9.3	0.5	0.25

^a The values for the used, Ca-glyceroxide and Ca-glycerolate samples are the average values for the different solids obtained from S1, S2, A10 and A20.

Fig. 4 – CO₂-TPD profiles of the calcined solids indicated.

respect to the starting CaO which is a very interesting result. In contrast, Ca-glycerolate shows weak basic strength and moderate specific basicity. Kouzu et al. (2008) found for synthesized Ca-glyceroxide a wider range of H_L values, between 9.3 and 15, suggesting the presence of very strong basic sites.

The CO₂-TPD profiles of the calcined solids are shown in Fig. 4. It can be seen that, in general, there are two main contributions in the CO₂ desorption profile. The high-temperature peak that, depending on the sample, appears centered between 460 °C (A10) and 575 °C (S1) should correspond to the strongest sites. In contrast with results obtained with the Hammett indicators, S1 exhibits a much higher basicity

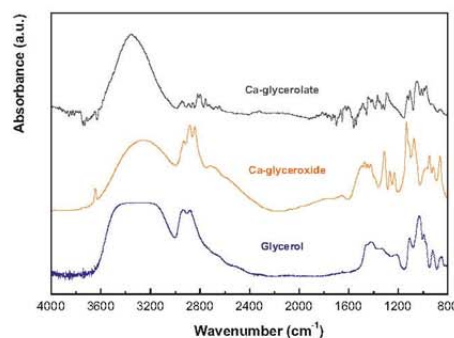


Fig. 5 – IR spectra of the solids indicated and glycerol.

according to the CO₂-TPD experiments. It should be noted that the CO₂-TPD experiments were conducted using the same mass of sample so, in order to make comparisons with the results included in Table 2, the relevant magnitude is the specific basicity referred to the unit mass of solid. The CO₂-TPD profile of calcined S1 consists of 2 desorption peaks centered at 320 and 575 °C with basicities of 0.19 and 0.45 mmol/g, respectively, calculated from the areas of the corresponding peaks. However, S2 shows only a signal centered at 465 °C with a small amount of CO₂ desorbed (0.03 mmol/g). Regarding the solids from Alfa Aesar, A20 shows two small desorption peaks at 270 and 502 °C with basicities of 0.01 and 0.08 mmol/g respectively. A10 is the solid exhibiting the lowest basicity according to the CO₂-TPD results showing only a broad signal between 400 and 500 °C corresponding to a basicity of only 0.01 mmol/g.

Please cite this article in press as: Reyero, I., et al., Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. Chem. Eng. Res. Des. (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.017>

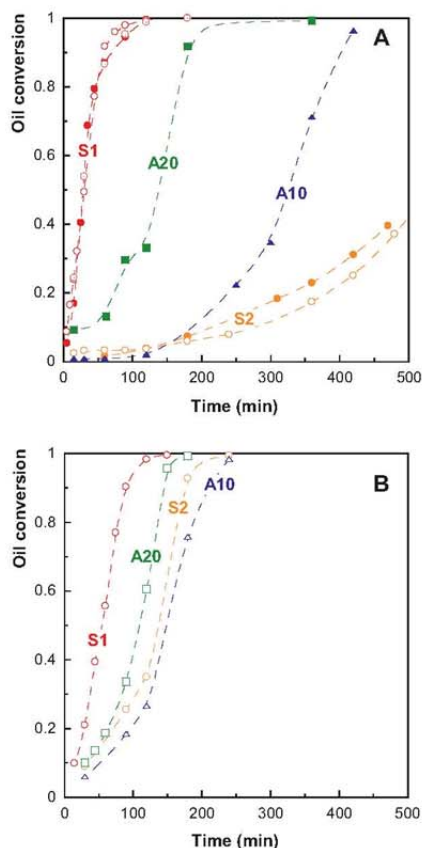


Fig. 6 – Evolution of the sunflower oil conversion with reaction time over the as-received (A) and calcined (B) commercial solids.

The FTIR spectra of the synthesized solids and glycerol are shown in Fig. 5. They are characterized by a broad band between 3600 and 3000 cm^{-1} which can be assigned to O–H stretching vibrations. The results for Ca-glyceroxide are in agreement with that obtained by Kouzu et al. (2008) and León-Reina et al. (2013). These authors also characterized by FTIR spectroscopy the catalyst recovered after carrying out the methanolysis reaction as well as synthesized calcium glyceroxide. Regarding Ca-glycerolate, the spectrum shows much less intense bands than for Ca-glyceroxide and glycerol in the regions 3000–2700 cm^{-1} assignable to C–H stretching vibrations and 1600–800 cm^{-1} attributable to C–H bending vibration (Fujii and Kondo, 1968).

3.2. Catalytic performance

The evolution of the triglycerides conversion during the methanolysis of sunflower oil at 60 °C using as catalysts the as-received and calcined commercial solids is shown in Fig. 6A and B, respectively. It can be seen that the as-received S1

catalysts is considerably active because 99% oil conversion is achieved after 120 min of reaction. This is a very outstanding result taking into account the heterogeneous nature of the catalyst, the mild reaction conditions and relatively low catalyst concentration of 2 wt.% referred to the oil mass. Nevertheless, the most salient conclusion that can be drawn from the results in Fig. 6A is the extreme variability among the catalytic performance exhibited by the several as-received CaO materials. In this regard, 96% oil conversion is achieved after 91 min reaction time over S1, and after 202 and 420 min over A20 and A10, respectively. However, only 28% oil conversion was achieved after 420 min of reaction with S2. In principle, the very high activity of S1 is in accordance with the results included in Table 2 that indicate that this sample is characterized by the presence of strong basic sites. However, on the basis of the characterization results available, it is not possible to justify the different performance exhibited by the rest of the samples. The remarkable activity of S1 is very surprising taking into account the very long time that this sample was stored in the laboratory. However, it is not less surprising the very different performance shown by the rest of the samples in spite of being purchased at the same time and used immediately after reception. Upon calcination, the differences among the performances of the several solids are greatly reduced, as can be seen in Fig. 6B. This suggests that the different surface properties resulting from the evolution of the solids surface nature during storage are the main responsible for the performance variability. This finding cannot be attributed to a lack of reproducibility of the experimental measurements. Solid and open symbols in Fig. 6A correspond to typical reaction replicates; as can be seen, the reproducibility is reasonably good.

Regarding the calcined solids, the most active sample is S1 that achieved 99% oil conversion after 120 min of reaction. This conversion is attained after 180 min with A20 and after 245 min with A10 and S2. The activity does follow the trend of the samples basicity according to the CO_2 -TPD results (see Fig. 4). Therefore, whereas the activity of S1 decreased after calcination, that of the rest of the samples increased considerably, particularly for S2 and A10, the least active as-received samples. The same tendency can be found in Table 2 for the specific basicity referred to the solid mass when passing from the as-received to the calcined samples. The textural properties could also contribute to the different performance of the solids. Indeed, both as-received and calcined S1 exhibit the highest specific surface areas and porosities so it can be expected that the accessibility to their active sites will be higher.

After completion of the reaction using the calcined CaO samples as catalysts, the solids were recovered and washed as described in Section 2.1, and used again in the methanolysis reaction. As can be seen in Fig. 7, the used solids give a similar evolution of the oil conversion with reaction time. It is also noteworthy that, in addition to the reduced variability, the conversion curves do not exhibit the sigmoidal shape characteristic of the as-received and calcined materials. This seems to be in accordance with the fact that the catalyst is no longer CaO but Ca-glyceroxide. The oil conversions achieved after 240 min of reaction are very high and range between 95.5% for S1 and 98% for A20. So, although the calcined solids are more active (see Fig. 6B) than the used ones, the activity of the several Ca-glyceroxide samples is also remarkable.

Fig. 8 shows the evolution with the oil conversion of the intermediate reaction products yields as well as that of the FAMES (biodiesel).

Please cite this article in press as: Reyero, I., et al., Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. Chem. Eng. Res. Des. (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.017>

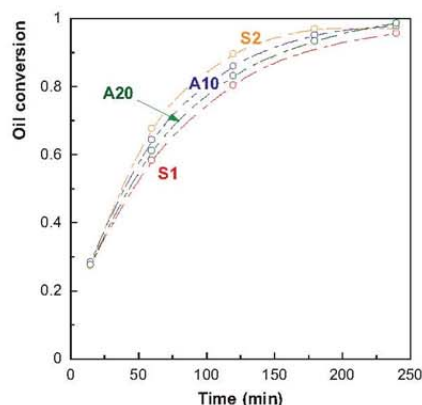


Fig. 7 – Evolution of the sunflower oil conversion with reaction time over the used solids indicated.

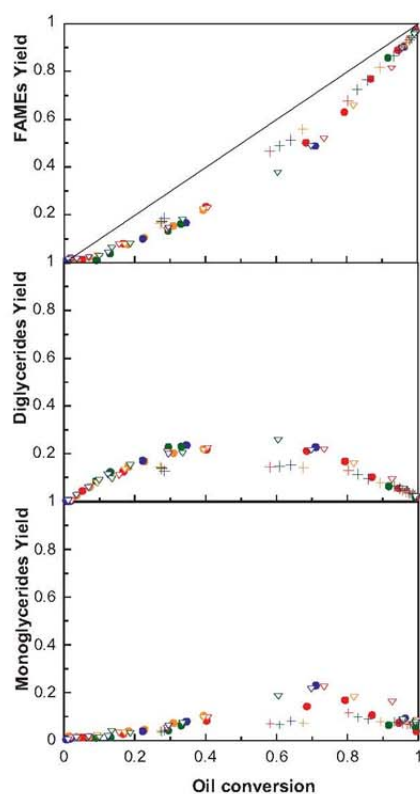


Fig. 8 – Evolution of the monoglycerides, diglycerides and fatty acid methyl esters yields as function of the sunflower oil conversion during the methanolysis reaction. Filled symbols, open symbols and crosses: as received, calcined, and used solids, respectively.

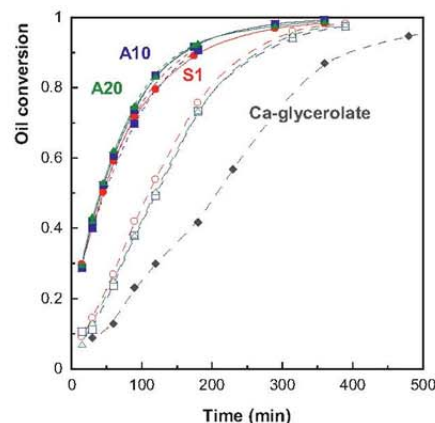


Fig. 9 – Evolution of the sunflower oil conversion with reaction time over Ca-glycerolate and Ca-glyceroxides synthesized from the calcined (filled symbols) and as-received (open symbols) commercial solids.

Fig. 8 includes the results obtained with all the catalysts included in this study. As expected for a reaction with three steps in series, the maximum yield for the first product (diglycerides) is achieved at lower oil conversion (50%) than for the second product (monoglycerides). The maximum diglycerides yield is about 25% whereas that of monoglycerides reaches about 20% at oil conversion of 70%. While the performances of the as-received and calcined solids can be hardly distinguished, a distinct curve can be seen for the used samples showing that Ca-glyceroxide is more selective for FAMES formation. Indeed, the used solids give lower yields of the intermediate products, although at complete oil conversion the yield of intermediate products, particularly diglycerides, is very low with all the catalysts and the main reaction products are glycerol and FAMES.

As concerns the synthesized calcium compounds, the evolution of the sunflower oil conversion with reaction time over Ca-glycerolate and Ca-glyceroxides obtained from the as-received and calcined commercial samples is shown in Fig. 9. Various syntheses were performed and the methods used were found to be reproducible. No differences can be found between the Ca-glyceroxides synthesized from different sources except for the fact that the starting materials have been or not thermally activated. In this regard, Ca-glyceroxides obtained from previously calcined CaO are more active than the compounds resulting from the as-received solids. Although it is possible to achieve very high, close to the chemical equilibrium, final oil conversions with all these catalysts, the methanolysis rate is clearly higher over the Ca-glyceroxides synthesized from calcined materials. This result is reasonable if one takes into account that the surface of the as-received materials is contaminated with variable amounts of calcium carbonates and hydroxides. So the different performance of these samples could be attributed to an incomplete conversion into Ca-glyceroxide of the as-received starting materials.

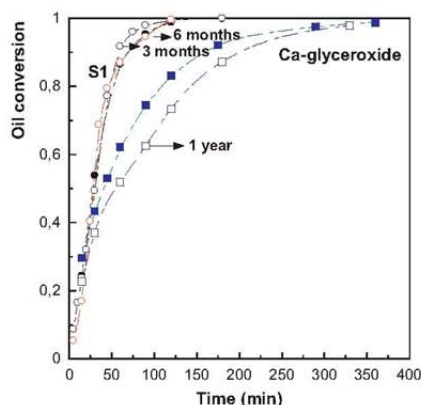
Regarding Ca-glycerolate, its activity is much lower than that of Ca-glyceroxide. This result is in agreement with the fact

Please cite this article in press as: Reyero, I., et al., Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. Chem. Eng. Res. Des. (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.017>

X

Table 3 – Influence of the exposure to the atmosphere on the catalytic performance.

Exposure time (d)	Oil conversion (%) after 2 h of reaction		
	S1	Ca-glyceroxide	Ca-glycerolate
0	99.6	83.4	29.9
15	45.4	11.2	11.6
30	–	2.9	8.9
60	27.2	–	–
90	1	–	–

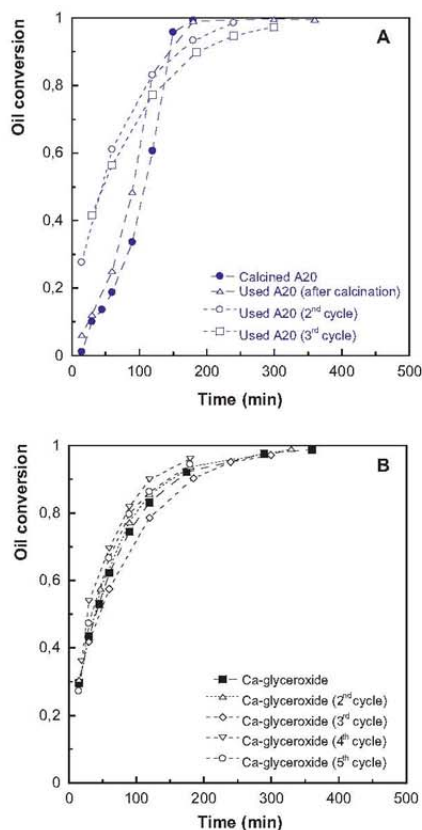
**Fig. 10 – Evolution of the sunflower oil conversion with reaction time over as-received CaO S1 (squares) and Ca-glyceroxide synthesized from A20 (circles) after the storage lengths indicated. Fresh catalysts: solid symbols.**

that Ca-glycerolate exhibits less basic strength, basicity and specific surface area than Ca-glyceroxide (see Tables 1 and 2).

As mentioned previously, the catalytic properties of CaO as basic catalyst are negatively affected by exposure to the ambient CO_2 and H_2O . In spite of their lower activity one of the possible aspects of interest of using the synthesized calcium compounds as methanolysis catalysts could be a higher resistance to poisoning by carbonation/hydroxycarbonation than CaO. To investigate this possibility a series of experiments were conducted performing methanolysis reactions after several exposure times to the laboratory atmosphere of calcined S1 and Ca-glyceroxide and Ca-glycerolate. The oil conversions achieved after 2 h of reaction are shown in Table 3.

It can be seen that Ca-glyceroxide is more sensitive to the atmosphere than CaO. Ca-glyceroxide is strongly deactivated after 15 days of exposure to air whereas S1 is still capable of achieving about half the oil conversion compared to the original catalyst. Ca-glycerolate also deactivates upon contact with the atmosphere although much more slowly; unfortunately this material exhibits low initial activity.

However, if the storage of the solids is adequate, that is, avoiding the contact with the atmosphere, no significant loss of catalytic activity can be observed. This is illustrated in Fig. 10 for the as-received S1 and Ca-glyceroxide synthesized from A20. In the case of CaO, it can be seen that its activity remains almost unchanged after a period of 6 months. As for

**Fig. 11 – Evolution of the sunflower oil conversion with reaction time over calcined A20 (A) and Ca-glyceroxide (B) after the reutilization cycles indicated.**

Ca-glyceroxide the activity decreases slightly after a year from its synthesis.

Another important issue regarding the heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis is the possibility of reutilization of the catalyst. There are several works in the literature that investigate the chemical stability of calcium oxide and other calcium compounds for methanolysis reactions. In our case, the catalysts were recovered from the reaction mixture by filtration and thoroughly washed using THF. The results obtained with the calcined A20 and Ca-glyceroxide catalysts after several reutilization cycles are presented in Fig. 11A and B, respectively.

It can be seen in Fig. 11A that if the solid recovered after a first reaction cycle with calcined A20 as catalyst is calcined again, the performance is very similar to that of the starting CaO. However, if the calcination is not performed a slightly higher activity is measured. Little change is produced after a third reaction cycle with used A20. These results can be understood taking into account that at the end of the first reaction cycle, CaO is transformed into Ca-glyceroxide by reaction between CaO and glycerol formed during the methanolysis

Please cite this article in press as: Reyero, I., et al., Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. Chem. Eng. Res. Des. (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.017>

of the triglycerides. So if the new solid is calcined again, Ca-glyceroxide decomposes yielding CaO which explains the similitude with the results of the fresh calcined sample. In the absence of calcination, the results of the second and third cycles correspond to that of the Ca-glyceroxide present in the used samples.

Regarding the synthesized Ca-glyceroxide, it can be seen in Fig. 11B that this solid is very stable under reaction conditions because the catalyst can be subjected to several reaction cycles (up to 5 in this case) without significant loss of catalytic activity which is a very interesting result. Kouzu et al. (2009a,b) found that the glyceroxide kept its activity intact for 10 cycles of reaction reaching FAME yields of 96.5%. Nevertheless, due to the solubility of Ca-glyceroxide in the reaction mixture (López Granados et al., 2009b) some catalyst leaching can be expected.

4. Conclusions

Unlike most of the heterogeneous base catalysts so far investigated for the synthesis of biodiesel, CaO shows very high catalytic activity under mild reaction conditions. This makes CaO a material with great potential for the heterogenization of the biodiesel synthesis and the replacement of the conventional homogeneous catalysts based on alkali metal compounds. Nevertheless, although apparently simple at first sight, the interactions of CaO with ambient CO₂ and H₂O as well as with the transesterification reactants and products, especially methanol and glycerol, transform this catalytic system into a very complex one that deserves further investigation.

In the present work, the use of 4 commercial CaO samples has allowed to evidence an enormous variability among the catalytic performance of the as-received solids. XRD measurements revealed the presence of variable amounts of calcium carbonates and hydroxides. It has been found that the effects of these surface compounds on the catalytic activity are not necessarily negative so, complex phenomena seem to be in play. Although the catalytic performance was in accordance with the basic properties, the lack of a precise knowledge of the origin, synthesis method and storage length and conditions prevented us providing a suitable explanation of the disparity of the results obtained with apparently very similar materials. The fact that the activation of the solids through calcination greatly reduced the discrepancies suggests that the initial variability is due to the presence of surface carbonates and hydroxides.

After a first reaction cycle, CaO was converted into calcium glyceroxide that was active for the methanolysis reaction and showed improved basic properties with respect to both as-received and calcined CaO. Similar results were obtained with synthetic calcium glyceroxide. This compound was rapidly deactivated upon contact with ambient air; however, if suitably stored, the activity was essentially maintained at least during a year. Calcium glyceroxide has been reutilized during 5 consecutive reaction cycles without significant loss of activity which makes it a very promising methanolysis catalyst.

Calcium glycerolate has been synthesized by reaction of glycerol and calcium hydroxide and its use as methanolysis catalysts has been reported in this work for the first time. This compound is less active than CaO or calcium glyceroxide in accordance with its lower basicity and basic strength. However, calcium glycerolate has the advantage of being much more resistant to poisoning by ambient CO₂ and H₂O. Further

research is required to perform a more in-depth assessment of the properties and potential as transesterification catalyst of this new compound.

Acknowledgements

Financial support by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (ENE2012-37431-C03) is gratefully acknowledged. I. Reyero gratefully acknowledges the fellowship granted by the Innovation Department of the Navarre Government.

References

- Albuquerque, M.C.G., Jiménez-Urbistondo, I., Santamaría-González, J., Mérida-Robles, J.M., Moreno-Tost, R., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., Azevedo, D.C.S., Cavalcante Jr., C.L., Mairesles-Torres, P., 2008. CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions. *Appl. Catal. A* 334, 35–43.
- Arzamendi, G., Arguñarena, E., Campo, I., Gandía, L.M., 2006. Monitoring of biodiesel production: simultaneous analysis of the transesterification products using size-exclusion chromatography. *Chem. Eng. J.* 122, 31–40.
- Arzamendi, G., Campo, I., Arguñarena, E., Sánchez, M., Montes, M., Gandía, L.M., 2007. Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: comparison with homogeneous NaOH. *Chem. Eng. J.* 134, 123–130.
- Arzamendi, G., Arguñarena, E., Campo, I., Zabala, S., Gandía, L.M., 2008a. *Catal. Today* 133–135, 305–313.
- Arzamendi, G., Campo, I., Arguñarena, E., Sánchez, M., Montes, M., Gandía, L.M., 2008b. Synthesis of biodiesel from sunflower oil with silica-supported NaOH catalysts. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83, 862–870.
- Besson, R., Favegeon, L., 2013. Atomic-scale study of calcite nucleation in calcium oxide. *J. Phys. Chem. C* 117, 8813–8821.
- Boey, P.-L., Pragas Maniam, G., Abd Hamid, S., 2011. Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: a review. *Chem. Eng. J.* 168, 15–22.
- Borges, M.E., Díaz, L., 2012. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 2839–2849.
- Boro, J., Deka, D., Thakur, A.J., 2012. A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 904–910.
- Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., Chodorge, J.A., 2005. New heterogeneous process for biodiesel production: a way to improve the quality and the value of the crude glycerine produced by biodiesel plants. *Catal. Today* 106, 190–192.
- Brito, A., Borges, M.E., Otero, N., 2007. Zeolite Y as a heterogeneous catalyst in biodiesel fuel production from used vegetable oil. *Energy Fuels* 21, 3280–3283.
- Campos-Molina, M.J., Santamaría-González, J., Mérida-Robles, J.M., Moreno-Tost, R., Albuquerque, M.C.G., Bruque-Gómez, S., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., Mairesles-Torres, P., 2010. Base catalysts derived from hydrocalumite for the transesterification of sunflower oil. *Energy Fuels* 24, 979–984.
- Di Serio, M., Tesser, R., Pengmei, L., Santacesaria, E., 2008. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy Fuels* 22, 207–217.
- Dimian, A.C., Srokol, Z.W., Mittelmeijer-Hazeleger, M.C., Rothenberg, G., 2010. Interrelation of chemistry and process design in biodiesel manufacturing by heterogeneous catalysis. *Top. Catal.* 53, 1197–1201.
- Dossin, T.F., Reyniers, M.-F., Marin, G.B., 2006. Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. *Appl. Catal. B* 61, 35–45.

Please cite this article in press as: Reyero, I., et al., Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. *Chem. Eng. Res. Des.* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.017>

- Du, Y., Liu, S., Ji, Y., Zhang, Y., Wei, S., Liu, F., Xiao, F.-S., 2008. Synthesis of sulfated silica-doped tin oxides and their high activities in transesterification. *Catal. Lett.* 124, 133–138.
- Ebiura, T., Echizen, T., Ishikawa, A., Murai, K., Baba, T., 2005. Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst. *Appl. Catal. A* 283, 111–116.
- Endalew, A.K., Kiro, Y., Zanzi, R., 2011. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass Bioenergy* 35, 3787–3809.
- EurObservER, 2013. Biofuels barometer. July, 48–63.
- Fujii, K., Kondo, W., 1968. Calcium glycerolates formed in the system of calcium oxide-glycerol. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 359, 296–304.
- Gryglewicz, S., 1999. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresour. Technol.* 70, 249–253.
- Gryglewicz, S., 2000. Alkaline-earth metal compounds as alcoholysis catalysts for ester oils synthesis. *Appl. Catal. A* 192, 23–28.
- Helwani, Z., Othman, M.R., Aziz, N., Kim, J., Fernando, W.J.N., 2009. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: a review. *Appl. Catal. A* 363, 1–10.
- Hsieh, L.-S., Kumar, U., Wu, J.C.S., 2010. Continuous production of biodiesel in a packed-bed reactor using shell-core structural $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2/\text{CaCO}_3$ catalyst. *Chem. Eng. J.* 158, 250–256.
- Hsin, T.-H., Chen, S., Guo, E., Tsai, C.-H., Pruski, M., Lin, V.S.-Y., 2010. Calcium containing silicate mixed oxide-based heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Top. Catal.* 53, 746–754.
- Kawashima, A., Matsubara, K., Honda, K., 2009. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. *Bioresour. Technol.* 100, 696–700.
- Kim, H.-J., Kang, B.-S., Kim, M.-J., Park, Y.M., Kim, D.-K., Lee, J.-S., Lee, K.-Y., 2004. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catal. Today* 93–95, 315–320.
- Kiss, F.E., Jovanović, M., Bošković, G.C., 2010. Economic and ecological aspects of biodiesel production over homogeneous and heterogeneous catalysts. *Fuel Process. Technol.* 91, 1316–1320.
- Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Yamanaka, S., Hidaka, J., 2008. Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Appl. Catal. A* 334, 357–365.
- Kouzu, M., Yamanaka, S.-y., Hidaka, J.-s., Tsunomori, M., 2009a. Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Appl. Catal. A* 355, 94–99.
- Kouzu, M., Hidaka, J.-s., Komichi, Y., Nakano, H., Yamamoto, M., 2009b. A process to transesterify vegetable oil with methanol in the presence of quick lime bit functioning as solid base catalyst. *Fuel* 88, 1983–1990.
- Kouzu, M., Tsunomori, M., Yamanaka, S., Hidaka, J., 2010a. Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel. *Adv. Powder Technol.* 21, 488–494.
- Kouzu, M., Hidaka, J.-s., Wakabayashi, K., Tsunomori, M., 2010b. Solid base catalysis of calcium glycerolate for a reaction to convert vegetable oil into its methyl esters. *Appl. Catal. A* 390, 11–18.
- Kouzu, M., Hidaka, J.-S., 2012. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO : a review. *Fuel* 93, 1–12.
- Kumar, D., Ali, A., 2013. Transesterification of low-quality triglycerides over a Zn/CaO heterogeneous catalysts: kinetics and reusability studies. *Energy Fuels* 27, 3758–3768.
- Ledercq, E., Finiels, A., Moreau, C., 2001. Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78, 1161–1165.
- Lee, D.-W., Park, Y.-M., Lee, K.-Y., 2009. Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis. *Catal. Surv. Asia* 13, 63–77.
- León-Reina, L., Cabeza, A., Rius, J., Meireles-Torres, P., Alba-Rubio, A.C., López Granados, M., 2013. Structural and surface study of calcium glycerolate, an active phase for biodiesel production under heterogeneous catalysis. *J. Catal.* 300, 30–36.
- Liu, Y., Lotero, E., Goodwin Jr., J.G., Mo, X., 2007. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg-Al hydrotalcite derived catalysts. *Appl. Catal. A* 331, 138–148.
- Liu, Ch.-Ch., Lu, W.-Ch., Liu, T.-J., 2012. Transesterification of soybean oil using CsF/CaO catalysts. *Energy Fuels* 26, 5400–5407.
- López Granados, M., Zafra Poves, M.D., Martín Alonso, D., Mariscal, R., Cabello Galisteo, F., Moreno-Tost, R., Santamaría, J., Fierro, J.L.G., 2007. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Appl. Catal. B* 73, 317–326.
- López Granados, M., Martín Alonso, D., Alba-Rubio, A.C., Mariscal, R., Ojeda, M., Brettes, P., 2009a. Transesterification of triglycerides by CaO : increase of the reaction rate by biodiesel addition. *Energy Fuels* 23, 2259–2263.
- López Granados, M., Martín Alonso, D., Sádaba, I., Mariscal, R., Ocón, P., 2009b. Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalyzed by solids: the case of triglycerides methanolysis using CaO . *Appl. Catal. B* 89, 265–272.
- López Granados, M., Alba-Rubio, A.C., Vila, F., Martín Alonso, D., Mariscal, R., 2010. Surface chemical promotion of Ca oxide catalysts in biodiesel production reaction by the addition of monoglycerides, diglycerides and glycerol. *J. Catal.* 276, 229–236.
- Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A., Goodwin Jr., J.G., 2005. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5353–5363.
- Lotero, E., Goodwin Jr., J.G., Bruce, D.A., Suwannakarn, K., Liu, Y., López, D.E., 2006. The catalysis of biodiesel synthesis. In: Spivey, J.J., Dooley, K.M. (Eds.), *Specialist Periodical Reports – Catalysis*, vol. 19. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, pp. 41–84.
- Navajas, A., Campo, I., Arzamendi, G., Hernández, W.Y., Bobadilla, L.F., Centeno, M.A., Odriozola, J.A., Gandía, L.M., 2010. Synthesis of biodiesel from the methanolysis of sunflower oil using $\text{PURAL}^{\text{®}}$ Mg-Al hydrotalcites as catalyst precursors. *Appl. Catal. B* 100, 299–309.
- Navajas, A., Arzamendi, G., Romero-Sarria, F., Centeno, M.A., Odriozola, J.A., Gandía, L.M., 2012. DRIFTS study of methanol adsorption on Mg-Al hydrotalcite catalysts for the transesterification of vegetable oils. *Catal. Commun.* 17, 189–193.
- Ngamcharussrivichai, C., Wiwatnimit, W., Wangnoi, S., 2007. Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification. *J. Mol. Catal. A* 276, 24–33.
- Ngamcharussrivichai, C., Totarat, P., Bunyakiat, K., 2008. Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil. *Appl. Catal. A* 341, 77–85.
- Ngamcharussrivichai, C., Nunthasanti, P., Tanachai, S., Bunyakiat, K., 2010. Biodiesel production through transesterification over natural calciums. *Fuel Process. Technol.* 91, 1409–1415.
- Pasupulety, N., Gunda, K., Liu, Y., Rempel, G.L., Ng, F.T.T., 2013. Production of biodiesel from soybean oil on $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ solid base catalysts. *Appl. Catal. A* 452, 189–202.
- Peterson, G.R., Scarrah, W.P., 1984. Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61, 1593–1597.
- Reddy, G., Reddy, V., Oshel, R., Verkade, J.G., 2006. Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides. *Energy Fuels* 20, 1310–1314.
- Rémiás, R., Kukovecz, Á., Darányi, M., Kozma, G., Varga, S., Kónya, Z., Kicsi, I., 2009. Synthesis of zinc glycerolate microstacks from a ZnO nanorod sacrificial template. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 3622–3627.
- Reyero, I., Arzamendi, G., Gandía, L.M., 2013a. Hydrotalcites as catalysts and catalyst precursors for the synthesis of biodiesel. In: *Key Engineering Materials*, In: Mishra, T., Das, N.

Please cite this article in press as: Reyero, I., et al., Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. *Chem. Eng. Res. Des.* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.017>

- (Eds.), Layered Clay Materials for Functional Applications, vol. 571. Trans Tech Publications Ltd., Zurich-Durmen, Switzerland, pp. 1–26.
- Reyero, I., Velasco, I., Sanz, O., Montes, M., Arzamendi, G., Gandía, L.M., 2013b. Structured catalysts based on Mg-Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel. *Catal. Today* 216, 211–219.
- Rubio-Caballero, J.M., Santamaría-González, J., Mérida-Robles, J., Moreno-Tost, R., Jiménez-López, A., Maitres-Torres, P., 2009. Calcium zincate as precursor of active catalysts for biodiesel production under mild conditions. *Appl. Catal. B* 91, 339–346.
- Santacesaria, E., Martínez Vicente, G., Di Serio, M., Tesser, R., 2012. Main technologies in biodiesel production: state of the art and future challenges. *Catal. Today* 195, 2–13.
- Sharma, Y.C., Singh, B., Korstad, J., 2011. Latest developments on application of heterogeneous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: a review. *Fuel* 90, 1309–1324.
- Sun, H., Han, J., Ding, Y., Li, W., Duan, J., Chen, P., Lou, H., Zheng, X., 2010. One-pot synthesized mesoporous Ca/SBA-15 solid base for transesterification of sunflower oil with methanol. *Appl. Catal. A* 390, 26–34.
- Sun, H., Duan, J., Chen, P., Lou, H., Zheng, X., 2011. Room temperature transesterification of soybean oil to biodiesel catalyzed by rod-like Ca_2SiO_4 solid base. *Catal. Commun.* 12, 1005–1008.
- Suppes, G.J., Dasari, M.A., Doskocil, E.J., Mandiky, P.J., Goff, M.J., 2004. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Appl. Catal. A* 257, 213–223.
- Taylor, R.M., Slade, P.G., Aldous, G.L., Wilding, I.R., Siddiqui, O., Whitehouse, M.W., 1992. Preparation and properties of a glycerolcalcium complex. *Aust. J. Chem.* 45, 1179–1185.
- Umdu, E.S., Tuncer, M., Seker, E., 2009. Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on Al_2O_3 supported on CaO and MgO catalysts. *Bioresour. Technol.* 100, 2828–2831.
- Urasaki, K., Takagi, S., Mukoyama, T., Christopher, J., Urasaki, K., Kato, S., Yamasaki, A., Kojima, T., Satokawa, S., 2012. Effect of the kinds of alcohols on the structure and stability of calcium oxide catalyst in triolein transesterification reaction. *Appl. Catal. A* 411–412, 44–50.
- Verziu, M., Florea, M., Simon, S., Simon, V., Filip, P., Parvulescu, V.L., Hardacre, C., 2009. Transesterification of vegetable oils on basic large mesoporous alumina supported alkaline fluorides – evidences of the nature of the active site and catalytic performances. *J. Catal.* 263, 56–66.
- Verziu, M., Coman, S.M., Richards, R., Parvulescu, V.L., 2011. Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts. *Catal. Today* 167, 64–70.
- Viriya-empikul, N., Krasae, P., Nualpaeng, W., Yoosuk, B., Faungnawakij, K., 2012. Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes. *Fuel* 92, 239–244.
- Vyas, A.P., Verma, J.L., Subrahmanyam, N., 2010. A review on FAME production processes. *Fuel* 89, 1–9.
- Wan, Z., Hameed, B.H., 2011. Transesterification of palm oil to methyl ester on activated carbon supported calcium oxide. *Bioresour. Technol.* 102, 2659–2664.
- Wang, Y., Zhang, F., Xu, S., Yang, L., Li, D., Evans, D.G., Duan, X., 2008. Preparation of macro spherical magnesia-rich magnesium aluminate spinel catalysts for methanolysis of soybean oil. *Chem. Eng. Sci.* 63, 4306–4312.
- Wang, B., Li, S., Tian, S., Feng, R., Meng, Y., 2013. A new solid base catalyst for the transesterification of rapeseed oil to biodiesel with methanol. *Fuel* 104, 698–703.
- Wen, Z., Yu, X., Tu, S.-T., Yan, J., Dahlquist, E., 2010. Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalysts. *Appl. Energy* 87, 743–748.
- Wen, L., Wang, Y., Lu, D., Hu, S., Han, H., 2010. Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil. *Fuel* 89, 2267–2271.
- Wheeler, T.S., 1931. A note on the interaction of glycerol with calcium oxide and calcium hydroxide. *Chem. News* 142, 241–243.
- Wilson, K., Lee, A.F., 2012. Rational design of heterogeneous catalysts for biodiesel synthesis. *Catal. Sci. Technol.* 2, 884–897.
- Wu, H., Zhang, J., Wei, Q., Zheng, J., Zhang, J., 2013. Transesterification of soybean oil to biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalysts. *Fuel Process. Technol.* 109, 13–18.
- Xi, Y., Davis, R.J., 2008. Influence of water on the activity and stability of activated Mg-Al hydrotalcites for the transesterification of tributyrin with methanol. *J. Catal.* 254, 190–197.
- Xi, Y., Davis, R.J., 2009. Influence of textural properties and trace water on the reactivity and deactivation of reconstructed layered hydroxide catalysts for transesterification. *J. Catal.* 268, 307–317.
- Xie, W., Peng, H., Chen, L., 2006. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Appl. Catal. A* 300, 67–74.
- Xie, W., Li, H., 2006. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. *J. Mol. Catal. A* 255, 1–9.
- Yoosuk, B., Udomsap, P., Puttasawat, B., Krasae, P., 2010. Modification of calcite by hydration–dehydration method for heterogeneous biodiesel production process: the effects of water on properties and activity. *Chem. Eng. J.* 162, 135–141.
- Yoosuk, B., Udomsap, P., Puttasawat, B., 2011. Hydration–dehydration technique for property and activity improvement of calcined natural dolomite in heterogeneous biodiesel production: structural transformation aspect. *Appl. Catal. A* 395, 87–94.
- Zabeti, M., Daud, W.M.A.W., Aroua, M.K., 2009. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. *Fuel Process. Technol.* 90, 770–777.
- Zabeti, M., Daud, W.M.A.W., Aroua, M.K., 2010. Biodiesel production using alumina-supported calcium oxide: an optimization study. *Fuel Process. Technol.* 91, 243–248.
- Zhu, H., Wu, Z., Chen, Y., Zhang, P., Duan, S., Liu, X., Mao, Z., 2006. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. *Chin. J. Catal.* 27, 391–396.
- Zu, Y., Liu, G., Wang, Z., Shi, J., Zhang, M., Zhang, W., Jia, M., 2010. CaO supported on porous carbon as highly efficient heterogeneous catalysts for transesterification of triacetin with methanol. *Energy Fuels* 24, 3810–3816.
- Zu, Y., Tang, J., Zhu, W., Zhang, M., Liu, G., Liu, Y., Zhang, W., Jia, M., 2011. Graphite oxide-supported CaO catalysts for transesterification of soybean oil with methanol. *Bioresour. Technol.* 102, 8939–8944.

Please cite this article in press as: Reyero, I., et al., Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. *Chem. Eng. Res. Des.* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.017>

Este artículo ha sido eliminado por restricciones de derechos de autor



Structured catalysts based on Mg–Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel



I. Reyero^a, I. Velasco^b, O. Sanz^b, M. Montes^b, G. Arzamendi^a, L.M. Gandía^{a,*}

^a Departamento de Química Aplicada, Edificio de los Acebos, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía s/n, E-31006 Pamplona, Spain

^b Departamento de Química Aplicada, UFI 11/65, Facultad de Ciencias Químicas de San Sebastián, UPV/EHU, Paseo Manuel de Lardizábal 3, 20018 San Sebastián, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 March 2013

Received in revised form 22 April 2013

Accepted 25 April 2013

Available online 21 May 2013

Keywords:

Biodiesel

Methanolysis

Mg–Al hydrotalcite

Monolithic stirrer reactor

Structured methanolysis catalyst

Transesterification

ABSTRACT

The performance of metallic (Fecralloy®) monoliths based on Mg–Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel through the methanolysis of sunflower oil is reported for the first time. A Mg–Al hydrotalcite was synthesized and the oxides obtained after calcination at 500 °C were employed for preparing the slurries used for washcoating the monoliths. Using methanol as the solvent and sepiolite as binder allowed to reach 96% adherence after sonication. The positive effect of sepiolite on adherence seems to be related with its fibrous nature and ability for crosslinking with the hydrotalcite particles. However, catalytic tests have shown a negative effect of sepiolite on the methanolysis activity that can be attributed to the partial neutralization of the basic sites and/or masking of the hydrotalcite particles. The performance of the structured catalysts has been investigated in a monolithic stirrer reactor under very mild conditions (60 °C and 1 atm). Using 2 wt.% of catalyst allowed reaching 62–77% oil conversion after 10 h. However, the poor adherence of the coating in the reaction mixture prevented the effective reutilization of the catalysts. Further work is required concerning the formulation of the coating slurries to improve adherence in the chemically aggressive medium involved in the synthesis of biodiesel.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The favorable framework established in the European Union by the Directive on the promotion of the use of energy from renewable sources continues stimulating the consumption of biofuels in transport [1]. This consumption has reached 13.6 Mtoe in 2011 compared to 13.2 Mtoe in 2010, being biodiesel the most important biofuel with a 78% share [2]. Biodiesel is mainly produced in industry through the base-catalyzed transesterification with methanol of the triglycerides composing the vegetable oils and animal fats to form fatty acid methyl esters (FAMEs or biodiesel) and glycerol. This reaction is also known as methanolysis and is typically conducted using homogeneous catalysts such as NaOH, KOH or their methoxides that are easily dissolved in the alcohol. These catalysts are cheap and very active but pose technological issues such as the requirement of thorough washing steps for removing them from the reaction products. This leads to the production of very large volumes of wastewater and avoids the reutilization of the catalysts that also tend to form soaps that complicate the separation of biodiesel and glycerol. It is also important to note that methanol and vegetable oils or melted animal fats are virtually immiscible

so reaction rate can become limited by mass transport. For this reason, mixing and the influence of agitation on drop size distributions are critical factors of the performance of the conventional batch reactors [3–5].

In the recent years a great research effort is being devoted to the improvement of the biodiesel production technology. Qiu et al. [5], and more recently Santacesaria et al. [6] have reviewed the several approaches that have been proposed for the intensification of the biodiesel production. Novel reactor concepts have been developed for enhancing the physical transport processes and the separation of the reaction products. Most notable advances include the continuous oscillatory flow reactor [7], rotating tube reactor [8], continuous down-flow gas–liquid [9] and liquid–liquid [10,11] contactors, and the laminar flow reactor–separator [12]. The fact that the main reaction products, biodiesel and glycerol, are also immiscible has been exploited for improved separation using membrane reactors [13–18]. Static mixers coupled to stirred tank reactors [19] and static mixers tubular reactors [20,21] have been used with good results due to enhanced mass transfer. Microprocess technology offers interesting advantages for the intensification of multiphase reactions [22]. The short diffusion distances in micromixers and catalytic-wall microreactors greatly reduce the mass-transfer limitations thus significantly improving the reactor performance for biodiesel synthesis [23]. Sun et al. have tested as biodiesel synthesis reactors several capillary microreactors with

* Corresponding author. Tel.: +34 948 169605; fax: +34 948 169606.
E-mail address: lgandia@unavarr.es (L.M. Gandía).

inner diameters of 0.25 or 0.53 mm [24] as well as commercial micromixers with characteristic dimensions below 0.4 mm connected to a capillary tube [25,26]. Wen et al. used zigzag microchannel reactors of different hydraulic diameters between 0.24 and 0.90 mm [27]. Da Silva et al. considered a catalyst-free transesterification process in supercritical ethanol and a stainless steel 1/16 in tube with a total volume of 36.5 cm³ [28]. Santacesaria et al. used a corrugated brazed plates heat exchanger with 1.5–2 mm characteristic dimension as microreactor with available volume of 200 cm³ [29] and a 10 mm internal diameter tube filled with stainless steel ribbon wool [30].

Except for the supercritical transesterification and some of the membrane reactors, the above-mentioned intensified processes include the use of homogeneous catalysts dissolved in the alcohol. Changing from homogeneous to heterogeneous catalysis is an opportunity for further improvement of the synthesis of biodiesel due to additional economic and environmental benefits [31–33]. Kiss et al. have performed a comparative economic assessment that has revealed the advantages of heterogeneously catalyzed route in terms of higher yield of biodiesel and purity of glycerol, lower cost of catalyst and maintenance, with an estimated production costs reduction of 59 US \$ per ton of biodiesel compared with the conventional process [31]. Using heterogeneous catalysts is considered the most efficient manner of producing biodiesel [32,33]. Main drawbacks of heterogeneous catalysts for this process are their lower specific activity and limited chemical stability under reaction conditions, specially the influence of leaching as highlighted by Di Serio et al. [34]. Numerous reviews have appeared in the last years on the use of heterogeneous catalysts for the synthesis of biodiesel [6,35–48]. Most of the studies on the synthesis of biodiesel with heterogeneous catalysts have been carried out in slurry reactors with the solid catalyst in powder form. This configuration is useful for catalysts screening and formulation development. For practical purposes, monolithic catalytic reactors are more interesting because they are hydrodynamically superior and avoid the necessity of catalyst separation thus reducing the production costs and improving the products quality [49,50]. However, few reports on the use of monolithic methanolysis catalysts have been published outside of those devoted to immobilized enzymes [51,52]. Kolaczowski et al. used a Zn aminoacid complex deposited onto cordierite monolith as catalyst for rapeseed oil methanolysis. 54% triglycerides conversion was achieved after 3 h of reaction at 195 °C and 20 bar [53]. Tonetto and Marchetti deposited K/Al₂O₃ catalyst onto cordierite honeycomb monolith and used it for the methanolysis of soybean oil. 59% FAMES yield was obtained after 6 h at 120 °C [54].

In the present work, a Mg–Al hydrotalcite has been deposited onto metallic (Fecralloy®) monoliths and used as catalysts for the transesterification with methanol of sunflower oil at 60 °C and atmospheric pressure. Mg–Al hydrotalcites are well-known as active catalysts for the synthesis of biodiesel. These materials are among the most studied methanolysis catalysts although in powder form [6,35–39,42,45,46]. However, to our knowledge, this is the first report on the use of hydrotalcite-based structured catalysts for the synthesis of biodiesel.

2. Experimental

2.1. Catalysts preparation

A Mg–Al hydrotalcite was prepared by the coprecipitation method [55,56]. To this end, an aqueous solution of the metallic cations was prepared dissolving appropriate amounts of Mg(NO₃)₂·6H₂O and Al(NO₃)₃·9H₂O in deionized water to obtain a Mg/Al molar ratio of 5 and a concentration of aluminum of 0.35 M.

Another alkaline solution was prepared containing Na₂CO₃ 0.60 M and NaOH 2.34 M in deionized water (pH = 12.0). Both solutions were slowly and simultaneously dropped (60 cm³/h) under vigorous stirring in a glass reactor at room temperature while the pH was maintained within 10–11. The gel formed was aged for 24 h at 65 °C. Afterwards, the solid obtained was filtered and thoroughly washed with deionized water until the filtrate conductivity was below 100 µS. Then, the solid was dried at 120 °C for 16 h resulting in the parent Mg/Al hydrotalcite (HT). In order to obtain Mg–Al mixed oxides the hydrotalcite was calcined in air at 500 °C for 6 h.

The structured catalysts were prepared by the washcoating method [57]. Several coating suspensions (solids content of 20 wt.%) were prepared with the calcined solids, different solvents (water, ethanol, methanol and propanol) and sepiolite which was added in different proportions as binder. A natural sepiolite clay mineral (Tolsa S.A., Spain) was used whose chemical composition (expressed as oxides, wt.%) is: 60.8 SiO₂; 20.3 MgO; 4.6 Al₂O₃; 1.2 Fe₂O₃; 1.2 CaO; 1.1 K₂O and 0.4 Na₂O. Before suspension preparation, the solids were ball-milled for 1 h at 400 rpm to suitably reduce the particle size ($d_{3,41}$) to 5.1 µm and 8.5 µm for the Mg–Al solids and sepiolite, respectively. The catalytic performance of the solids present in the coating slurries has been investigated. After drying the slurries, the resulting solids were named as HT-SepX, where X is the percentage of sepiolite used.

Metallic monoliths were made of Fecralloy® (FeCr22Al5, 50 µm, Goodfellow), with 16 mm diameter, 30 mm of length and 350 cpsi (cells per square inch). After washing with soapy water, they were immersed in acetone 30 min with ultrasounds. After that, they were dried at 120 °C and subsequently calcined at 900 °C for 22 h generating γ-Al₂O₃ whiskers to favor the adherence between catalyst and metallic surface. The coating of monoliths was performed by immersing them in the suspensions prepared in advance. They were kept submerged for 1 min and removed at 3 cm/min. The slurry excess was eliminated by centrifugation and then they were dried at 120 °C for 30 min. This procedure is repeated until achieving a solids load of about 500 mg. After that, monoliths were calcined at 500 °C for 6 h. The monolithic catalysts were named as M-HT-SepX.

2.2. Catalysts activation and adherence tests

As reflected in the literature [58,59] and according to previous results by our group [60], the parent hydrotalcite and the Mg–Al mixed oxides usually display low methanolysis activity under typical reaction conditions. However, the hydrotalcites reconstructed after rehydration of the calcined solids showed improved catalytic performance. This fact was attributed to the presence of hydroxide anions in specific points of the rehydrated hydrotalcite platelets acting as strong basic Brønsted-type sites [60,61]; for this reason, rehydration was carried in order to activate the powder and monolithic catalysts. Rehydration was performed by immersing the monoliths in boiling deionized water and keeping them under stirring for 20 min. After that, excess water in the monolith channels was removed by gently blowing with air and finally dried at 60 °C under vacuum overnight. In the case of the powdered solids two rehydration procedures were considered. Rehydration in boiling water until complete evaporation of water and immersion in boiling water for 20 min and posterior removal of excess water by filtration. Furthermore, the filtration was performed in two different ways, by gravity filtration and vacuum filtration. In all cases, the solids were finally dried overnight at 60 °C under vacuum.

Coating adherence tests were performed after the activation of the catalysts. The monoliths were immersed in vials containing petroleum ether (standard medium) or methanol (reaction medium) and sonicated for 30 min. After that time, monoliths were removed, allowed to dry in an oven and then calcined at 500 °C for

6 h. The loss of catalyst during the activation of the monolithic catalysts was also checked. To this end, we performed the rehydration treatment whereupon the monolith was calcined (500 °C, 6 h). Calculations were performed comparing the weights of the monolith after calcination.

2.3. Catalysts characterization

X-ray diffraction (XRD) patterns of the powdered calcined and rehydrated samples were obtained using a D-Max Rigaku diffractometer operating at 40 kV and 80 mA with a Cu anode and a graphite monochromator ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), scanning range $3\text{--}85^\circ (2\theta)$, scan step size of 0.03° and 1 s/step . Thermogravimetric analyses (TGA) were performed in a Seiko Exstar 6000 thermobalance under air flow and heating rate of 10°C/min .

The N_2 adsorption-desorption isotherms at -196°C were measured by the static method in an automatic volumetric Micromeritics ASAP 2020 adsorption analyzer. Specific surface areas (S_{BET}) were calculated using the BET method from the nitrogen adsorption isotherms. Specific total pore volumes (V_p) were assessed from the amount of nitrogen adsorbed at a relative pressure of 0.99. Particle size distribution of the catalyst was measured with a Laser Particle Size Analyzer MALVERN MasterSizer 2000. Electron (SEM) micrographs of the samples were taken on a HITACHI S-4800 field emission scanning electronic microscope.

The basic properties of the solids were determined through temperature programmed desorption of CO_2 (CO_2 -TPD) and tests with Hammett indicators. CO_2 -TPD experiments were carried out in a Micromeritics 2900 apparatus equipped with a TCD detector, a U-shaped quartz reactor working at atmospheric pressure, and a programmable furnace with temperature control. Typically, about 100 mg of the solid was placed on a plug of quartz wool; the temperature was monitored by a thermocouple in contact with the catalyst bed. CO_2 desorption profiles were recorded by monitoring the TCD signal from about room temperature to 800°C at a heating rate of 10°C/min . In the case of the calcined solids, the samples were loaded into the reactor and a first treatment up to 800°C in flowing He ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$) was carried out to remove adsorbed water and carbonates. After cooling to room temperature, $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ of $10\% \text{ CO}_2$ in He was fed for 1 h and then, the flow was changed $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ of He . The temperature was increased up to 100°C to remove physically adsorbed CO_2 , cooled again to room temperature, and after 20 min for stabilization, the temperature program was run. As for the rehydrated solids, saturation with CO_2 was carried out over the fresh material because hydrotalcite would decompose during the cleaning step. However, as rehydrated hydrotalcites are very reactive toward atmospheric CO_2 , a blank experiment was first carried out with each sample by which the solid was placed into the reactor, and directly heated from room temperature to 800°C at a heating rate of 10°C/min under $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ of He while the TCD signal is recorded. After that, a fresh sample was loaded in the reactor and subjected to $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ of $10\% \text{ CO}_2$ in He for 1 h at room temperature. Then the experiment continued as mentioned above for the calcined solids.

The basic strength (H_+) was determined by the method based on the color change of Hammett indicators [62]. H_+ is approximately given by the $\text{p}K_a$ of the indicator showing, upon adsorption, a color intermediate between those of the acidic and basic forms. The indicators employed in this work were (their $\text{p}K_a$ values are given between parentheses): bromothymol blue (7.2), phenolphthalein (9.3), thimolphthalein (9.9), alizarine yellow (11.0) and indigo carmine (12.2). The determination of H_+ was carried out placing about 100 mg of the solid in a test tube, adding about 2 cm^3 of a



Fig. 1. Photographs of the monolithic stirrer reactor used for the methanolysis reactions with the structured catalysts. Image on the left: emulsion obtained under reaction conditions. Image on the right: two monoliths coated with Mg-Al hydrotalcite attached to the stirrer shaft.

solution of the indicator in methanol and shaking vigorously. After equilibration, the suspension was examined for color change.

2.4. Transesterification reactions

Refined sunflower oil (Urzante, Navarra, Spain, acid value of 0.07 mg KOH/g) and HPLC grade methanol (Scharlau) were selected as the reactants. All catalytic tests were carried out with a methanol/oil molar ratio of 48, catalyst concentration of 2 wt.% referred to the oil mass, atmospheric pressure and 60°C . Reactions with the powder catalysts were conducted in a slurry 100 cm^3 jacketed batch reactor equipped with a thermocouple for temperature monitoring, a polyamide tube to facilitate sampling and magnetic stirring. Temperature was controlled with a thermostatic water bath. Reactions with the structured catalyst were carried out in a monolithic stirrer reactor according to one of the configurations described by Hoek et al. and shown in Fig. 1 [63]. Two monoliths attached to the stirrer shaft were used in each catalytic run. A 250 cm^3 jacketed glass batch reactor equipped with a thermocouple, a polyamide tube for sample extraction and reflux condenser was used in this case. As can be seen in Fig. 1, good mixing conditions were obtained at the working stirring speed of 200 rpm, resulting in a homogeneous emulsion.

After activation as described in Section 2.2, the catalysts were quickly transferred to the reactor containing the sunflower oil at the reaction temperature. Tempered methanol was then added to start the reaction. The performance of the different catalysts was monitored by collecting samples at several reaction times. After extraction from the reactor with a syringe, samples were centrifuged to remove the catalyst and diluted with tetrahydrofuran (THF, Scharlau, HPLC grade). Once filtered with Acrodisc® filters with $0.2 \mu\text{m}$ nylon membrane, samples were analyzed by size exclusion chromatography (SEC) with differential refractive index detector at room temperature as described elsewhere [64].

3. Results and discussion

3.1. Catalysts characterization

The XRD patterns of selected samples are shown in Fig. 2. The as-synthesized parent Mg-Al HT sample exhibits the characteristic peaks of the double-layered hydroxides (LDHs) corresponding

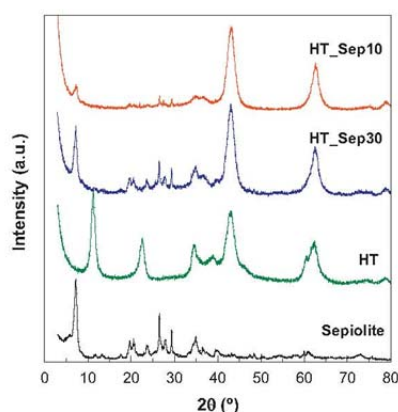


Fig. 2. XRD patterns of sepiolite, the parent Mg–Al hydrotalcite (HT) and the solids obtained after drying the corresponding slurries for monoliths coating.

to the hydrotalcite structure. Well-defined reflections at 11.7° and 23.2° (2θ) are ascribed to diffraction by the (003) and (006) planes of the LDHs structure. These peaks disappear in the patterns of the solids contained in the coating slurries. It should be noted that the slurries were prepared using the calcined HT material obtained after decomposing the hydrotalcite, leading to Mg(Al)O mixed oxides as identified by their characteristic diffractions at 43° and 63° (2θ). It can be clearly seen that the intensity of the peaks corresponding to the sepiolite binder increases with its content in the solids.

The TGA profiles of the calcined HT used for preparing the coating slurries are shown in Fig. 3. As can be seen, a total weight loss of about 20% takes place that should be due mainly to water adsorbed from the atmosphere. About 10% is lost after reaching 200°C which can be attributed to physically adsorbed water [60]. The remaining 10 wt.% is lost between about 200 and 400°C and can be due to structural or even interlayer water that could be starting to restore the hydrotalcite structure. This interpretation is supported by the

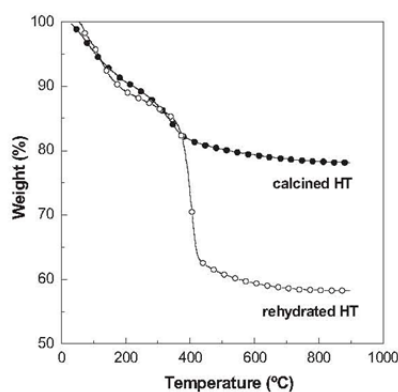


Fig. 3. TGA profiles of the calcined Mg–Al hydrotalcite (HT) and the solid obtained after rehydration of this sample.

fact that the main weight loss (about 30%) of the sample obtained after rehydration of the calcined HT solid (also included in Fig. 3) takes place also in this temperature range. According to Klopprogge et al. the TGA weight losses at these temperatures correspond to structural hydroxide ions in the brucite-like layers and the decomposition of carbonate anions in the interlayer region [65,66]. The total weight loss is in agreement with the typical values of the water uptake after rehydration [60].

Regarding the textural properties, the calcined HT sample exhibits a significantly high specific surface area of $163\text{ m}^2/\text{g}$ and specific total pore volume of $0.44\text{ cm}^3/\text{g}$. However, after rehydration the specific surface area drops to only $1\text{ m}^2/\text{g}$. This is a typical behavior associated to an increased crystallinity of Mg-rich rehydrated hydrotalcites [60]. The values of the textural properties of the sepiolite used as binder were somewhat similar to that of the calcined HT, $S_{\text{BET}} = 200\text{ m}^2/\text{g}$ and $V_p = 0.36\text{ cm}^3/\text{g}$. In the case of the solids constituting the mixtures present in the coating slurries, their textural properties were in general the corresponding to the contribution of the different components.

The basic properties of the methanolysis catalysts are of the outmost importance for their catalytic performance in view of the mechanism of the transesterification of triglycerides with methanol [67]. Strong basic sites are responsible for methanol activation thus allowing the methanolysis reaction to evolve [61].

The results of the characterization carried out with the Hammett indicators method are included in Table 1. Due to the limitations of this method the results can be considered only in a qualitative way. Regarding the calcined samples, it is interesting to note that the basic strength decreases with respect to that of the Mg–Al mixed oxides as a consequence of the presence of sepiolite. It should be noted that sepiolite is a cationic clay, in contrast with hydrotalcites which are anionic. Therefore, it seems that a sort of neutralization takes place among the components of the coating slurries resulting in a lower basic strength. The results with the Hammett indicators suggest that little differences exist among the basic strengths of the several mixtures used in the slurries. As expected, the basic strength increases after rehydration for all the solids. It is usually considered that for rehydrated hydrotalcites, the most active sites seem to be located at the edges and defects of the platelets [68]. The increase of the basic strength is most notable for the solids with the lowest sepiolite contents. In other words, the basic strength is higher for the solids with hydrotalcite content above 90 wt.%.

The CO_2 -TPD results are included in Fig. 4. The TPD profiles of the calcined solids have two contributions (Fig. 4A). The main peak is centered at $155\text{--}157^\circ\text{C}$ for the calcined HT and HT_Sep5 and HT_Sep10 samples and shifts to about 150°C for the samples with highest sepiolite contents. It is reasonable that this signal corresponds to CO_2 adsorbed on very weak basic sites. The CO_2 -TPD results confirm that sepiolite is a non-basic material. The second contribution is associated to a very small peak located at about 350°C for all samples that correspond to CO_2

Table 1
Basic strength (H_L) of the samples indicated according to the Hammett indicators method.

Sample	Basic strength (H_L)	
	Calcined	Rehydrated
HT	$9.3 < H_L < 9.99$	$9.9 < H_L < 11.0$
Sepiolite	–	–
HT_Sep5	$7.2 < H_L < 9.3$	$9.3 < H_L < 9.99$
HT_Sep10	$7.2 < H_L < 9.3$	$9.9 < H_L < 11.0$
HT_Sep20	$7.2 < H_L < 9.3$	$7.2 < H_L < 9.3$
HT_Sep30	$7.2 < H_L < 9.3$	$7.2 < H_L < 9.3$

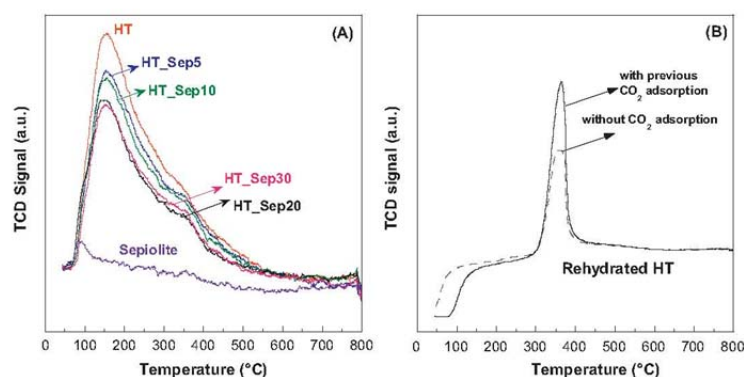


Fig. 4. CO₂-TPD profiles of the calcined solids indicated (A), and of the rehydrated calcined HT hydrotalcite with and without previous adsorption of CO₂ in the TPD apparatus (B).

adsorbed on the strongest basic sites [60]. Integration of the peaks allowed estimating the total amounts of CO₂ desorbed, that ranged between 0.44 mmol/g for HT, 0.39 and 0.37 mmol/g for HT_Sep5 and HT_Sep10, respectively, and 0.30 mmol/g for both HT_Sep20 and HT_Sep30. These results are in accordance with the previously discussed effect of sepiolite on the mixtures basicity.

The CO₂-TPD profiles obtained with the rehydrated HT sample are shown in Fig. 4B. As can be seen, in this case there is a main narrow peak centered at about 360 °C that reveals the presence of strong basic sites in this solid. Moreover, as explained in Section 2.3, experiments were carried out both without and with previous saturation of the sample with 10% CO₂ in He. Even without previous CO₂ adsorption, a peak corresponding to 0.60 mmol CO₂/g was recorded that should correspond to CO₂ adsorbed from the atmosphere and evidences the high reactivity of the rehydrated material. Furthermore, after previous saturation of the sample in the CO₂/He mixture, the amount of CO₂ desorbed increases to 0.91 mmol CO₂/g thus showing that the stored material still contains reactive basic sites.

3.2. Adherence tests

A first series of adherence tests were carried out with monoliths washcoated with hydrotalcite slurries prepared using different solvents and without any binder. The tests were performed in petroleum ether and the results obtained are included in Table 2.

Water is not suitable for washcoating monoliths with Mg–Al solids. Rehydration of the calcined solid in the slurry resulted in gel formation and prevented catalyst preparation. The adherence markedly improved changing the solvent of the slurries from short-chain alcohols, particularly methanol, that allowed increasing the adherence of the coating to 75%. Despite this improvement, the

Table 2
Characteristics of the slurries indicated and results of the adherence tests in petroleum ether.

Solvent	Solids content (%)	Viscosity (cP)	Adherence (%)
Water	20	Gel	–
	10	Gel	–
Methanol	20	5	75
Ethanol	20	6	64
Propanol	20	5	23

Table 3
Characteristics of some slurries and results of the adherence tests in methanol.

Sample	Solids content (%)	Sepiolite content (%)	Adherence (%)
HT	20	–	30
HT_Sep10	20	10	87
HT_Sep30	20	30	96

monoliths prepared using methanolic suspensions of the calcined HT showed poor adherence in methanol (30%), as indicated in Table 3. It should be noted that methanol is one of the reactants of the biodiesel synthesis so the adherence in this medium is an important factor to take into account. This is the reason why we decided to include in the coating slurry formulation a typical binder such as sepiolite fibers. As can be seen, the presence of sepiolite remarkably improved the adherence in methanol medium. Moreover, the adherence increased with the sepiolite content, reaching 96% for the HT_Sep30 sample. The reason for this improvement appears to be the ability of the sepiolite fibers to crosslink the particles forming aggregates which increase the adherence. This can be seen in Fig. 5, particularly for the sample HT_Sep30 (Fig. 5C) that shows a high density of crosslinking.

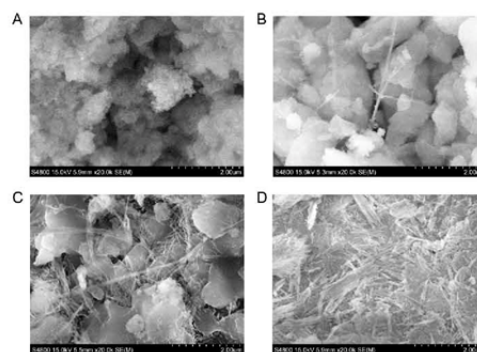


Fig. 5. SEM images of the calcined HT (A), HT_Sep10 (B), HT_Sep30 (C) and sepiolite (D).

3.3. Catalytic performance

The catalytic performance of the parent Mg–Al hydrotalcite will be considered first. In accordance with previous literature results [60,69], this sample resulted almost inactive for the methanolysis of sunflower oil. Rehydration after calcination results in the formation of meixnerite ($\text{Mg}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), a hydrotalcite in which hydroxides are the only compensating anions present in the interlayer space. This feature is called as retro-topotactical transformation and also known as “memory effect” that is characteristic of hydrotalcites provided that the decomposition temperature is low enough as to avoid the formation of the MgAl_2O_4 spinel that makes the thermal decomposition irreversible [70]. Xi and Davis found that the methanolysis activity of Mg–Al hydrotalcites reconstructed after rehydration was much higher than that of the parent hydrotalcite or the oxides resulting after calcination [71,72]. It was concluded that the interlayer hydroxide anions of meixnerite act as Brønsted sites active for the methanolysis reaction whereas the hydroxide anions in the brucite-like layers are considered to have negligible catalytic activity.

In this work, rehydration has been carried out by immersion in boiling water and three distinct procedures for removing the excess water have been considered as explained in Section 2.2: until total evaporation of the water contained in the rehydration recipient (HT_RH.ev), and removing excess water by gravity filtration (HT_RH.gf) or vacuum filtration (HT_RH.vf). The evolution of the sunflower oil conversion with reaction time obtained using the rehydrated HT hydrotalcite in powder form obtained according to these procedures is shown in Fig. 6. It can be seen that the most active sample is the one obtained when water is removed in the rehydration flask by evaporation to dryness but avoiding overheating. In this case, about 96% oil conversion is reached after 24 h of reaction. In contrast, if water is removed by filtration the oil conversion after 24 h decreases to 70–72% with few differences between gravity and vacuum filtration. As discussed in the previous section, rehydrated hydrotalcites are very reactive toward atmospheric CO_2 . Water removal by filtration takes more time in contact with the atmosphere which can explain the lower activity due to deactivation of part of the active sites by carbonation. For this reason, the results shown hereafter correspond to samples

rehydrated according to the procedure by which water in excess is removed by evaporation.

Another important issue is the possibility of catalyst reutilization. It is well-known that although hydrotalcites are very stable against leaching during methanolysis, they suffer from significant deactivation by strong adsorption of glycerides and glycerol [59,73]. In order to investigate the catalysts reusability, the HT_RH.ev sample was recovered after reaction by centrifugation of the reaction mixture, and thoroughly washed using different solvents. Four cycles of washing/centrifugation (6000 rpm for 20 min) were applied in all cases. The solvents used were THF (HT_THF), ethanol (HT_EtOH), and in one case the first cycle was conducted with THF and the other 3 with ethanol (HT_THF/EtOH). The recovered and washed solids behaved very similarly in a subsequent methanolysis reaction, reaching about 40% oil conversion after 24 h of reaction. The activity of the samples recovered and washed could be improved after subjecting them to a reactivation through calcination at 500 °C for 6 h and rehydration. This can be seen in Fig. 6 which shows that the activity of the reactivated sample is higher when only THF was used as cleaning solvent. So whereas the HT_THF rehydrated solid gave 69% oil conversion after 24 h, this value was 49% when the previous washing was performed only with ethanol.

The catalytic performance after rehydration of the solids obtained by drying the slurries used for washcoating the metallic monoliths is shown in Fig. 7. It can be seen that the sunflower oil conversion after 24 h of reaction ranges from 96% for the bare HT hydrotalcite to 41% for the sample with the highest content of sepiolite (HT_Sep30). The activity results correlate with that of the basic strength of these materials, and then, with their sepiolite content. Indeed, both HT and HT_Sep10 give very similar results, and they were also the most active catalysts. As indicated in Table 1, after rehydration, these solids exhibited the strongest basic sites, capable of transforming alizarine yellow ($\text{pK}_a = 11.0$) to its basic form. The conversion obtained with HT_Sep5 was slightly lower, 86% after 24 h of reaction. For solids with sepiolite contents above 10 wt.%, the oil conversion clearly decreases as the sepiolite content increases. Conversion values after 24 h of reaction decrease from 81 to 64 and finally 41% for the HT_Sep17.5, HT_Sep20 and HT_Sep30 samples. As discussed in Section 3.1, the detrimental effect of sepiolite on the

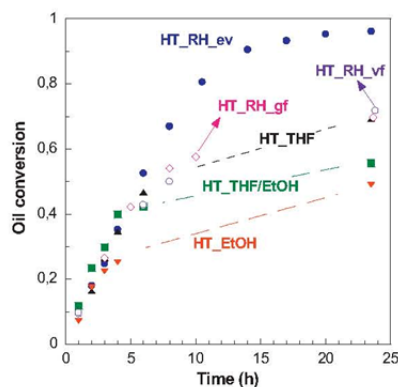


Fig. 6. Evolution of the sunflower oil conversion with reaction time over the rehydrated HT hydrotalcite obtained after applying different procedures for removing the water in excess as well as for recovered, washed with different solvents, and reactivated hydrotalcites.

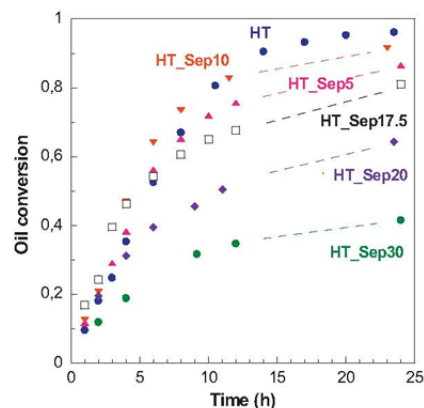


Fig. 7. Evolution of the sunflower oil conversion with reaction time over the solids obtained after drying the slurries used to washcoat the metallic monoliths. All the catalysts were activated through rehydration.

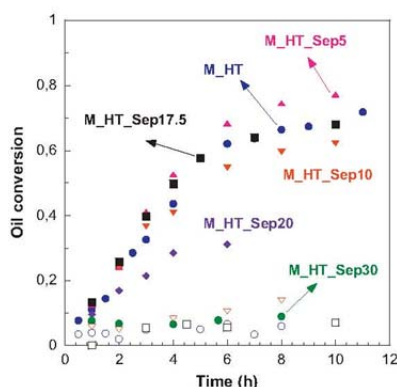


Fig. 8. Evolution of the sunflower oil conversion with reaction time over the monolithic catalysts. Filled symbols: performance during the first use. Open symbols: performance of the recovered, washed and reactivated monoliths.

catalytic activity can be interpreted in terms of acid–base interactions that lead to a partial neutralization of the hydrotalcite sites active for methanolysis. However, other effects such as masking cannot be ruled out. Indeed, Rasmussen et al. [74] and Ávila et al. [75] studied the influence of the sepiolite binder on the catalytic properties of mixed oxides. The presence of increasing quantities of sepiolite produced a progressive worsening of the catalytic performance because it tended to cover the metal oxide particles. It was found that high sepiolite contents strongly masked the catalyst, changing its morphology and increasing the average particle size. In our case, both HT and HT.Sep10 have very similar particle size (about 5 μm); however, the particle size of HT.Sep30 increases to 9 μm . Moreover, the FESEM image shows the sepiolite fibers covering the Mg–Al particles (see Fig. 5C) which can explain the lower catalytic activity.

The catalytic performance of the monolithic catalysts is shown in Fig. 8. When comparing these results with that of the powder catalysts in Fig. 7 it should be realized that the maximum duration of the catalytic tests with the monoliths was 10–11 h. As can be seen there are no big differences between the performances of the monoliths with coatings containing less than 17.5 wt.% of sepiolite. The oil conversion after 10 h of reaction ranged between 62% for M_HT.Sep10 and 77% for M_HT.Sep5. Similar values were obtained with these catalysts in the powder form which after 10 h of reaction achieved between 65% oil conversion for HT.Sep17.5 and 79% for both HT and HT.Sep10 (see Fig. 7). The monoliths with coatings containing 20 and 30 wt.% of sepiolite exhibited poor catalytic performance. They roughly achieved 30 and 10% oil conversion, respectively, after 6 h of reaction.

It should be noted that monoglycerides and diglycerides are intermediate products of the methanolysis reaction that involves 3 reversible steps in series [76,77]. The evolution of the yields of these products as a function of the oil conversion is shown in Fig. 9 which includes the results obtained with all the powder and monolithic catalysts included in this study. As can be seen, it can be hardly distinguished between the performance of the powders and that of the monoliths which indicates that the chemical nature of the coatings and the powders is similar. Maximum yield of diglycerides is about 8% at 20% oil conversion, whereas the maximum yield of monoglycerides, about 6%, is reached when the oil conversion is

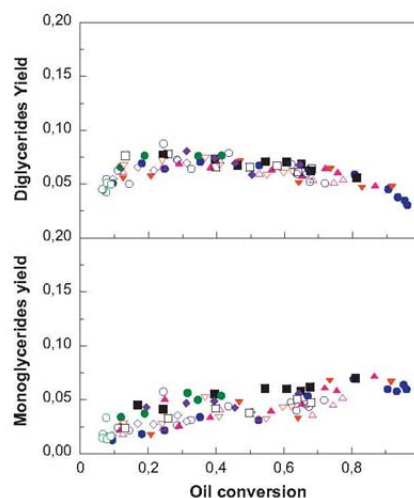


Fig. 9. Evolution of the monoglycerides and diglycerides yields as function of the sunflower oil conversion during the methanolysis reaction. Filled symbols: powder catalysts. Open symbols: monolithic catalysts.

almost complete, in accordance with the in series scheme of the triglycerides methanolysis reaction.

Our best results, obtained with the M_HT.Sep5 monoliths, are very modest. Nevertheless, it should be emphasized the very mild reaction conditions considered in this work. Indeed, working at 60 °C and atmospheric pressure are typical conditions of the conventional synthesis of biodiesel with homogeneous catalysts which intrinsically exhibit much higher specific activity than the heterogeneous catalysts. There are very few reports on the methanolysis of vegetable oils with structured catalysts. Kolaczowski et al. obtained 54% rapeseed oil conversion after 2 h of reaction working at 195 °C, 20 bar, and methanol to oil molar ratio of 12 using a cordierite monolith containing 0.3 g of a Zn aminoacid complex catalyst [53]. Tonetto and Marchetti used a monolithic stirrer reactor loaded with cordierite monoliths washcoated with $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst [54]. 59% FAMEs yield was obtained after 6 h of reaction at 120 °C with 0.5 wt.% catalyst concentration and methanol to soybean oil molar ratio of 32. It can be expected that the methanolysis activity of the hydrotalcite-based monolithic catalysts would significantly increase under the reaction conditions, particularly the high reaction temperatures, used in these works. The main problem with the monoliths washcoated with hydrotalcite is, however, that of stability under reaction conditions. In spite of the good results obtained during the adherence tests in methanol (see Section 3.2), the lack of adherence in the reaction mixture leads to a poor performance of the reutilized monoliths (Fig. 8, open symbols). The reaction medium is a complex mixture containing, in addition to methanol, oil, biodiesel, glycerol and monoglycerides and diglycerides. Experience with biodiesel in the transport sector has demonstrated that this biofuel has extremely good lubricating and solvent properties. So, achieving good adherence in this aggressive medium constitutes a challenge from the point of view of the preparation of structured methanolysis catalysts. Further work is under progress in our laboratories in order to improve the adherence of the coatings based on Mg–Al hydrotalcite which is a promising methanolysis catalyst.

4. Conclusions

Structured catalysts have great potential for improving the process of biodiesel synthesis through transesterification (methanolysis) of vegetable oils. However, very few studies have been carried out so far on the subject. Previous reports have focused on cordierite monoliths using high reaction temperatures and pressures. In the present work, structured catalysts consisting on Mg–Al hydrotalcite supported onto Fecralloy® monoliths have been prepared by washcoating. Transesterification reactions have been conducted under the mild conditions typical of conventional biodiesel synthesis.

It has been found for this system that achieving good adherence of the active phase on the substrate is a challenging task. Coating slurries have been prepared from the mixed oxides obtained after calcining the Mg–Al hydrotalcite. Adherence tests using ultrasound, first in petroleum ether medium, and then in methanol, allowed identifying methanol as a suitable solvent for preparing the slurries as well as the necessity of incorporating a binder. Up to 96% adherence was achieved including sepiolite into the slurries. These good results were obtained with the catalysts subjected to the activation treatment by rehydration that is required to obtain high methanolysis activity with Mg–Al hydrotalcites free from alkaline cations.

Although sepiolite seems to cause a partial neutralization and masking of the hydrotalcite surface reducing its activity, rehydrated monolithic catalysts with coatings containing 5–10 wt.% sepiolite allowed to reach 62–77% oil conversion after 10 h in a monolithic stirrer reactor operating at 60 °C, 1 atm, and 2 wt.% of catalyst referred to the oil. However, the monoliths could not be effectively reutilized due to the lack of adherence in the reaction mixture. In spite of this negative result regarding the catalysts stability, this work provides the basis for the further development of a structured methanolysis catalyst based on Mg–Al hydrotalcite.

Acknowledgements

Financial support by the Spanish Ministry of Science and Innovation (TRA2009-0265-C03, ENE2009-14522-C04), Ministry of Economy and Competitiveness (ENE2012-37431-C03) and UPV/EHU (GIU11/13) is gratefully acknowledged. I. Reyero gratefully acknowledges the fellowship granted by the Innovation Department of the Navarre Government.

References

- [1] Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources, Official Journal of the European Union L140 (2009) 16–62.
- [2] EUROBSERVER, Biofuels Barometer, July 2012, pp. 42–62.
- [3] F. Ma, L.D. Clements, M.A. Hanna, *Bioresource Technology* 69 (1999) 289–293.
- [4] O.S. Stamenković, M.L. Lazic, Z.B. Todorović, V.B. Veljković, D.U. Skala, *Bioresource Technology* 98 (2007) 2688–2699.
- [5] Z. Qiu, L. Zhao, L. Weatherley, *Chemical Engineering and Processing* 49 (2010) 323–330.
- [6] E. Santacesaria, G. Martinez Vicente, M. Di Serio, R. Tesser, *Catalysis Today* 195 (2012) 2–13.
- [7] A.P. Harvey, M.R. Mackley, T. Seliger, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 78 (2003) 338–341.
- [8] H. Lodha, R. Jachuck, S.S. Singaram, *Energy and Fuels* 26 (2012) 7037–7040.
- [9] S. Behzadi, M.M. Farid, *Bioresource Technology* 100 (2009) 683–689.
- [10] F. Ataya, M.A. Dubé, M. Ternan, *Energy and Fuels* 22 (2008) 3551–3556.
- [11] R. Alenezi, R.C.D. Santos, S. Raymahasay, G.A. Leeke, *Renewable Energy* 53 (2013) 242–248.
- [12] M.B. Boucher, C. Weed, N.E. Leadbeater, B.A. Wilhite, J.D. Stuart, R.S. Parnas, *Energy and Fuels* 23 (2009) 2750–2756.
- [13] M.A. Dubé, A.Y. Tremblay, J. Liu, *Bioresource Technology* 98 (2007) 639–647.
- [14] P. Cao, A.Y. Tremblay, M.A. Dubé, K. Morse, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 52–58.
- [15] P. Cao, M.A. Dubé, A.Y. Tremblay, *Fuel* 87 (2008) 825–833.
- [16] S. Semwal, A.K. Arora, R.P. Badoni, D.K. Tuli, *Bioresource Technology* 102 (2011) 1095–1102.
- [17] R. Othman, A.W. Mohammad, M. Ismail, J. Salimon, *Journal of Membrane Science* 348 (2010) 287–297.
- [18] A.Y. Tremblay, P. Cao, M.A. Dubé, *Energy and Fuels* 22 (2008) 2748–2755.
- [19] D. Frascari, M. Zuccaro, D. Pinelli, A. Paglianti, *Energy and Fuels* 22 (2008) 1493–1501.
- [20] E. Santacesaria, M. Di Serio, R. Tesser, M. Tortorelli, R. Turco, V. Russo, *Chemical Engineering and Processing* 50 (2011) 1085–1094.
- [21] E. Santacesaria, R. Turco, M. Tortorelli, V. Russo, M. Di Serio, R. Tesser, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 8777–8787.
- [22] M.N. Kashed, L. Kiwi-Minsker, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 6465–6485.
- [23] G. Kolb, *Chemical Engineering and Processing* 65 (2013) 1–44.
- [24] J. Sun, J. Ju, L. Ji, L. Zhang, N. Xu, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 1398–1403.
- [25] P. Sun, J. Sun, J. Yao, L. Zhang, N. Xu, *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 364–370.
- [26] P. Sun, B. Wang, J. Yao, L. Zhang, N. Xu, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49 (2010) 1259–1264.
- [27] Z. Wen, X. Yu, S.-T. Tu, J. Yan, E. Dahlquist, *Bioresource Technology* 100 (2009) 3054–3060.
- [28] C. da Silva, F. de Castilhos, J.V. Oliveira, L. Cardozo Filho, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1274–1281.
- [29] E. Santacesaria, M. Di serio, R. Tesser, L. Casale, D. Verde, R. Turco, A. Bertola, *Energy and Fuels* 23 (2009) 5206–5212.
- [30] E. Santacesaria, M. Di Serio, R. Tesser, R. Turco, M. Tortorelli, V. Russo, *Chemical Engineering and Processing* 52 (2012) 47–54.
- [31] F.E. Kiss, M. Jovanović, G.C. Bošković, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1316–1320.
- [32] A.C. Dimian, Z.W. Srokol, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, G. Rothenberg, *Topics in Catalysis* 53 (2010) 1197–1201.
- [33] K. Wilson, A.F. Lee, *Catalysis Science & Technology* 2 (2012) 884–897.
- [34] M. Di Serio, R. Tesser, L. Casale, A. D'Angelo, M. Trifuoggi, E. Santacesaria, *Topics in Catalysis* 53 (2010) 811–819.
- [35] M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Santacesaria, *Energy and Fuels* 22 (2008) 207–217.
- [36] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, J. Kim, W.J.N. Fernando, *Applied Catalysis A: General* 363 (2009) 1–10.
- [37] M. Zabeti, W.M.A.W. Daud, M.K. Aroua, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 770–777.
- [38] D.-W. Lee, Y.-M. Park, K.-Y. Lee, *Catalysis Surveys from Asia* 13 (2009) 63–77.
- [39] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W.J.N. Fernando, J. Kim, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 1502–1514.
- [40] S. Yan, C. DiMaggio, S. Mohan, M. Kim, S.O. Salley, K.Y. Simon Ng, *Topics in Catalysis* 53 (2010) 721–736.
- [41] D.Y.C. Leung, X. Wu, M.K.H. Leung, *Applied Energy* 87 (2010) 1083–1095.
- [42] Y.C. Sharma, B. Singh, J. Korstad, *Fuel* 90 (2011) 1309–1324.
- [43] A.P. Singh Chouhan, A.K. Sarma, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 4378–4399.
- [44] S. Semwal, A.K. Arora, R.P. Badoni, D.K. Tuli, *Bioresource Technology* 102 (2011) 2151–2161.
- [45] A.K. Endalew, Y. Kiro, R. Zanzi, *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 3787–3809.
- [46] M.E. Borges, L. Diaz, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 2839–2849.
- [47] A. Islam, Y.H. Taufiq-Yap, C.-M. Chu, E.-S. Chan, *Process Safety and Environment Protection* 91 (2013) 131–144.
- [48] I.M. Atadashi, M.K. Aroua, A.R. Aziz, N.M.N. Sulaiman, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 14–26.
- [49] S. Roy, T. Bauer, M. Al-Dahhan, P. Lehnert, T. Turek, *AIChE Journal* 50 (2004) 2918–2938.
- [50] P. Avila, M. Montes, E.E. Miró, *Chemical Engineering Journal* 109 (2005) 11–36.
- [51] K. Kawakami, R. Takahashi, M. Shakeri, S. Sakai, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 57 (2009) 194–197.
- [52] N. Dize, C. Aydinler, D.Y. Imer, M. Bayramoglu, A. Tanriseven, B. Keskinler, *Bioresource Technology* 100 (2009) 1983–1991.
- [53] S.T. Kolaczowski, U.A. Asli, M.G. Davidson, *Catalysis Today* 147S (2009) S220–S224.
- [54] G.M. Tonetto, J.M. Marchetti, *Topics in Catalysis* 53 (2010) 755–762.
- [55] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catalysis Today* 11 (1991) 173–301.
- [56] A. Vaccari, *Catalysis Today* 41 (1998) 53–71.
- [57] T.A. Nijhuis, A.E.W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Catalysis Reviews* 43 (2001) 345–380.
- [58] W. Xie, H. Peng, L. Chen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 246 (2006) 24–32.
- [59] Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin Jr., X. Mo, *Applied Catalysis A: General* 331 (2007) 138–148.
- [60] A. Navajas, I. Campo, G. Arzamendi, W.Y. Hernández, L.F. Bobadilla, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, L.M. Gandia, *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010) 299–309.
- [61] A. Navajas, G. Arzamendi, F. Romero-Sarria, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, L.M. Gandia, *Catalysis Communications* 17 (2012) 189–193.
- [62] G. Busca, *Chemical Reviews* 110 (2010) 2217–2249.
- [63] I. Hoek, T.A. Nijhuis, A.I. Stankiewicz, J.A. Moulijn, *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 4975–4981.
- [64] G. Arzamendi, E. Arguñarena, I. Campo, L.M. Gandia, *Chemical Engineering Journal* 122 (2006) 31–40.
- [65] J.T. Klopogge, R.L. Frost, *Applied Catalysis A: General* 184 (1999) 61–71.

- [66] J.T. Klopogge, L. Hickey, R.L. Frost, *Applied Clay Science* 18 (2001) 37–49.
- [67] E. Lotero, J.G. Goodwin Jr., D.A. Bruce, K. Suwannakarn, Y. Liu, D.E. López, The catalysis of biodiesel synthesis, in: J.J. Spivey, K.M. Dooley (Eds.), *Catalysis*, vol. 19, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2006, pp. 41–84.
- [68] S. Abelló, D. Vijaya-Shankar, J. Pérez-Ramírez, *Applied Catalysis A: General* 342 (2008) 119–125.
- [69] E. Leclercq, A. Finiels, C. Moreau, *Journal of the American Oil Chemists Society* 78 (2001) 1161–1165.
- [70] J. Rocha, M. del Arco, V. Rives, M.A. Ulibarri, *Journal of Materials Chemistry* 9 (1999) 2499–2503.
- [71] Y. Xi, R.J. Davis, *Journal of Catalysis* 254 (2008) 190–197.
- [72] Y. Xi, R.J. Davis, *Journal of Catalysis* 268 (2009) 307–317.
- [73] A. Corma, S.B.A. Hamid, S. Iborra, A. Vely, *Journal of Catalysis* 234 (2005) 340–347.
- [74] S.B. Rasmussen, J. Due-Hansen, M. Villarroel, F.J. Gil-Llambias, R. Fehrmann, P. Ávila, *Catalysis Today* 172 (2011) 73–77.
- [75] P. Ávila, J. Blanco, A. Bahamonde, J.M. Palacios, *Journal of Materials Science* 28 (1993) 4113–4118.
- [76] G. Arzamendi, I. Campo, E. Arguñarena, M. Sánchez, M. Montes, L.M. Gandía, *Chemical Engineering Journal* 134 (2007) 123–130.
- [77] G. Arzamendi, E. Arguñarena, I. Campo, S. Zabala, L.M. Gandía, *Catalysis Today* 133–135 (2008) 305–313.